

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

Efectos isotópicos de ^{15}N en el espectro infrarrojo de amidas primarias

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan F. Arenas Rosado

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS - SECCION DE QUIMICAS

547

ARE



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326695319

EFECTOS ISOTOPICOS DE ^{15}N EN EL ESPECTRO INFRARROJO DE AMIDAS PRIMARIAS

T E S I S

para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

presentada por

JUAN F. ARENAS ROSADO

b20015793

637390211



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro 34191

MADRID, NOVIEMBRE DE 1968

Este trabajo se ha realizado a partir del año 1966 en el Laboratorio de Espectrofotometría de la Dirección de Química e Isótopos, División de Química Analítica, en el Centro Nacional de Energía Nuclear "Juan Vigón" de Madrid.

El autor se complace en expresar su agradecimiento al Dr. D. Ricardo Parellada Bellod, director de esta tesis, cuya contínua orientación científica y perseverante estímulo personal, han hecho posible el emprendimiento y logro de la misma.

Asimismo agradece al Profesor Dr. D. Jesús Morcillo Rubio el dignarse apadrinar esta tesis, aportando sus valiosas observaciones sobre la misma.

El autor desea también hacer extensiva su gratitud a D. Ricardo Fernández Cellini, Director de Química e Isótopos, al Dr. D. Julio Petrement Eguiluz, Jefe de la División de Química Analítica, y al Dr. D. Luis Gascó Sánchez, Jefe de la Sección de Análisis Iónico, quienes liberalmente facilitaron la utilización del material e instalaciones que fueron necesarios en la realización de la labor experimental, y a D. Felipe de la Cruz Castillo Jefe de la División de Química Nuclear, que con generosidad proporcionó el nitrógeno-15 usado en este trabajo.

A todos ellos, y a quienes de alguna manera colaboraron con él, su sincero reconocimiento.

I N D I C E

PREFACIO	1
I. INTRODUCCION	3
II. PARTE EXPERIMENTAL	
II. A Instrumental utilizado	6
II. B Productos y reactivos diversos	7
II. C Técnicas de preparación de muestras	8
II. D Medida de los números de onda	10
II. E Síntesis de las moléculas isotópicas	12
1. Síntesis y purificación de la formamida ^{15}N ..	12
2. Síntesis y purificación de la acetamida ^{15}N ..	13
3. Síntesis y purificación de la benzamida ^{15}N ..	15
4. Síntesis y purificación de las ureas ^{15}N	16
5. Síntesis y purificación de tiourea ^{15}N	18
III. INTERPRETACION DE LOS EFECTOS ISOTOPICOS EN LOS ESPECTROS	
INFRARROJOS DE LAS MOLECULAS INDIVIDUALES	20
III. A Formamida ^{14}N y ^{15}N	
1. Antecedentes	25
2. Resultados experimentales	28
3. Discusión de los resultados	32
4. Aplicación de la regla isotópica del producto	39
III. B Acetamida ^{14}N y ^{15}N	
1. Antecedentes	41
2. Resultados experimentales	45
3. Discusión de los resultados	52
4. Aplicación de la regla isotópica del producto	68

III. C	Benzamida ^{14}N y ^{15}N	
1.	Antecedentes	71
2.	Resultados experimentales	75
3.	Discusión de los resultados	79
4.	Aplicación de la regla isotópica del producto	99
III. D	Urea ^{14}N ^{14}N , ^{14}N ^{15}N y ^{15}N ^{15}N	
1.	Antecedentes	101
2.	Resultados experimentales	105
3.	Discusión de los resultados	110
4.	Aplicación de la regla isotópica del producto	123
5.	Aplicación de la regla isotópica de la suma .	128
III. E	Tiourea ^{14}N ^{14}N y ^{14}N ^{15}N	
1.	Antecedentes	130
2.	Resultados experimentales	133
3.	Discusión de los resultados	164
4.	Aplicación de la regla isotópica del producto	145
IV.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	148
V.	BIBLIOGRAFIA	153

INDICE DE TABLAS

Tabla I	30
Tabla II	31
Tabla III	33
Tabla IV	48-49
Tabla V	50-51
Tabla VI	53
Tabla VII	81-82
Tabla VIII	83-84-85
Tabla IX	86
Tabla X	86
Tabla XI	91
Tabla XII	107
Tabla XIII	108-109
Tabla XIV	111
Tabla XV	136
Tabla XVI	137

P R E F A C I O

La evolución de la espectroscopía molecular, ha sido vertiginosamente fructífera en las últimas décadas. Junto al formidable desarrollo de los equipos experimentales, hemos asistido a la incorporación a este campo de la ciencia, del poderoso instrumento que son las máquinas digitales y analógicas que posibilitan la realización de cálculos teóricos anteriormente inabordables. Sin embargo, tales cálculos no adquieren su verdadera dimensión y significado, sino cuando de alguna manera son comprobados experimentalmente. El método más eficaz y directo de comprobación es, sin lugar a dudas, el de sustituir algunos de los átomos de la molécula en estudio, por alguno de sus isótopos.

El empleo del deuterio ha sido durante años la única posibilidad de aplicar el método de las sustituciones isotópicas al estudio de las vibraciones moleculares, ya que la magnitud de los efectos isotópicos por él originados, permitía que fueran observados con instrumentos de bajo poder resolutivo y escasa precisión.

Con el desarrollo y comercialización de los espectrómetros de infrarrojo provistos de redes de difracción como sistema de dispersar la radiación, y de servomecanismos de registro cada vez más perfeccionados, se ha ganado la batalla de la precisión, necesaria para determinar los efectos producidos por isótopos en los que la variación relativa de masa es pequeña, como es el caso del nitrógeno-15, oxígeno-18, carbono-13, etc.

El uso de tales isótopos proporciona al espectroscopista el medio de comprobar, al menos cualitativamente, la descripción de las vibraciones hecha en los cálculos teóricos, especialmente en aquellas vibraciones, como las del esqueleto, en las que la influencia del hidrógeno o deuterio periféricos, es pequeña.

No obstante, el empleo de estos isótopos, está condicionado por su producción y suministro, que pueden hacerlo prohibitivo en circunstancias de mediano o débil potencial económico, por lo que el número de trabajos haciendo uso de otro isótopo que ^2H , es muy reducido, y en nuestro país no tenemos noticia de ninguna investigación en el campo de la espectroscopía molecular, en la que se haya usado el isótopo nitrógeno-15 en el estudio de las vibraciones moleculares.

En la actualidad, la Junta de Energía Nuclear tiene en funcionamiento una planta de producción de nitrógeno-15 con un grado de enriquecimiento superior al 95 %, montada por la Dirección de Química e Isótopos. Con ella se ha puesto al alcance de la investigación española una fuente comercial, asequible, de este isótopo.

Este trabajo ha sido realizado proponiéndose como ambiciosa meta, ser el principio de la inmensa labor investigadora que puede realizar España en este campo de la moderna espectroscopía molecular. Nuestra mayor satisfacción sería, que la exposición teórico-experimental aquí recogida, cuya sistematización sobre un grupo concreto de moléculas presentamos por primera vez, pueda servir como norte y perspectiva para ulteriores investigaciones sobre el tema.

I. INTRODUCCION

El uso del nitrógeno-15 en espectroscopía molecular, es relativamente reciente, no habiéndose generalizado aún con la profusión que sería de desear. Los esporádicos trabajos aparecidos acerca de sus aplicaciones al estudio de los espectros Raman e infrarrojo de compuestos nitrogenados, han demostrado su utilidad en la resolución de problemas de diversa índole (37 a 43).

Estos abarcan una amplia gama de posibilidades. En moléculas pequeñas para las que los cálculos teóricos son realizables, el empleo de moléculas isotópicamente sustituidas con nitrógeno-15 permite la determinación de las amplitudes de vibración, la completa asignación de las vibraciones normales a las bandas de absorción infrarroja o de dispersión Raman observadas, la identificación de los componentes de las bandas de combinación, etc. En moléculas de complejidad mayor, permite la identificación de las frecuencias características de grupo, determinación espectroscópica de la estructura, de mecanismos de reagrupamientos moleculares, etc.

Estas y otras posibilidades, repetidamente apuntadas por diversos autores han llegado a adquirir una importancia real merced a la generalización de instrumentos de gran calidad como Beckman IR-12, Perkin-Elmer 125, empleado en la ejecución de esta tesis, Perkin-Elmer 225, etc, equipados con redes de difracción y dotados de la suficiente precisión para poder medir con exactitud desplazamientos del orden de $1-2 \text{ cm}^{-1}$, que es la magnitud del efecto isotópico del nitrógeno-15 sobre las vibraciones de esqueleto. Precisamente en el esclarecimiento de estas vibraciones es donde el empleo del isótopo ^{15}N adquiere su verdadera y capital importancia, ya que el átomo de nitrógeno forma parte del esqueleto de los compuestos nitrogenados, por lo que las variaciones de masa del mismo las

afectarán mas directamente que las de los hidrógenos periféricos sustituidos por deuterio. Los efectos isotópicos producidos por el nitrógeno-15 son pues en estos casos más concluyentes que los originados por deuteración.

Basados en estas consideraciones, creemos extraordinariamente prometedor el estudio de los efectos isotópicos producidos por la sustitución del nitrógeno-14 de los grupos funcionales nitrogenados por nitrógeno-15 en una serie homóloga, con el fin de aportar nuevos, y a veces decisivos, datos sobre la naturaleza de las bandas de absorción infrarroja o de dispersión Raman características de tales grupos, amén de algunas de las bandas particulares de cada compuesto.

El estudio de estos efectos isotópicos tiene una doble finalidad. En primer lugar, intentar una comprobación experimental de las asignaciones previamente realizadas, basadas en programas de cálculo, las cuales son "cálculos de máquina que se pueden tomar como numéricamente correctos, pero que no pueden ser contrastados" (28) (29). Esto es de especial interés, ya que se supone que las bandas características de un grupo determinado son de la misma naturaleza en todos los términos de una misma serie homóloga, por lo que las distribuciones de energía potencial de las vibraciones normales, y la descripción de estas variará poco de unos a otros términos de la serie.

En segundo lugar, en aquellas moléculas para las que no se dispone de tales cálculos, se pretende averiguar tanto como sea posible acerca de las vibraciones de la molécula en particular, basándonos en los desplazamientos isotópicos observados y en la comparación de estos con los de otros casos en los que el análisis vibracional ya ha sido hecho y se han podido establecer correlaciones empíricas entre los desplazamientos isotópicos y la naturaleza de las bandas características.

En este trabajo nos hemos ocupado de un grupo de moléculas que poseen la función amida primaria -CONH_2 , sustituyendo el átomo de nitrógeno-14 por su isótopo más pesado ^{15}N , estudiando los efectos isotópicos originados en las vibraciones moleculares por espectroscopía infrarroja.

La elección de este grupo funcional se ha hecho teniendo en cuenta que la naturaleza de las bandas de absorción características del mismo, no está investigada totalmente, quedando aún puntos importantes que aclarar que se detallan en el capítulo III. Junto a esto, constituyen las amidas primarias una familia de compuestos cuya síntesis a partir de una sal amónica, que es la fuente usual de nitrógeno-15, es factible en cantidades semimicro sin excesivas dificultades experimentales.

Las moléculas que hemos escogido, han sido precisamente aquellas para las que se han calculado las distribuciones de energía potencial de las vibraciones normales, con el fin de intentar comprobar sus asignaciones, y extraer conclusiones extensibles a otras moléculas de mayor complejidad, como es el caso de la benzamida que también hemos incluido. Aunque hemos abordado la interpretación de los efectos isotópicos observados en cada una de las bandas, prestamos especial atención a aquellas que son originadas por vibraciones de esqueleto, que es en donde el nitrógeno-15, muestra su principal utilidad. En este sentido conviene aclarar que consideramos vibraciones de esqueleto "gerüstschrwingungen", todas aquellas que no implican fundamentalmente tensión o deformación de los enlaces X-H.

Como necesario complemento a las consideraciones hechas a partir de los desplazamientos isotópicos de cada banda en particular, hemos aplicado la regla isotópica del producto de Teller-Redlich (33) en todos los casos de sustitución estudiados, y la regla de la suma de Decius y Wilson (34) sólo en el caso de la urea, en la que hemos dispuesto de la "combinación lineal de moléculas isotópicas" requerida para su aplicación.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II. A Instrumental utilizado

A lo largo de todo este trabajo hemos empleado en la obtención de los espectros infrarrojos, un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 125. Este aparato, de doble haz, dispone como sistema de dispersión de dos redes de difracción que operan en dos órdenes cada una, y de un anteprisma de bromuro potásico. El rango espectral abarcado es de 10.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , esto es, desde 1 a 25 micras, registrándose el espectro lineal en transmisión-número de ondas. La calidad de los espectros registrados con este modelo es excelente con un pequeñísimo ruido de fondo. En aquellas zonas espectrales en las que existe absorción atmosférica debida al vapor de agua (3.800 cm^{-1} a 3.500 cm^{-1} , y 1.700 cm^{-1} a 1.400 cm^{-1}), se requiere para obtener una buena resolución, desecar el aire del interior del aparato para eliminar el agua del camino óptico. Esto se ha efectuado gracias a la instalación del accesorio de desecación Perkin-Elmer "Dry air purging unit". Este accesorio hace pasar el aire del interior del aparato, en circuito cerrado, a través de una columna de desecación, obteniéndose en unos minutos la casi total eliminación de las bandas debidas a la absorción del agua atmosférica.

Los espectros de los sólidos se registraron en pastillas de bromuro potásico, empleando para ello BrK especial para espectroscopía (Harshaw). Se empleó un troquel RIIC (Research and Industrial Instruments Company), y una prensa hidráulica Perkin-Elmer de 12 toneladas para la preparación de los comprimidos. También se obtuvieron los espectros de muestras sólidas dispersas en Nujol y en perclorobutadieno (Merck). Los espectros de las disoluciones fueron realizados con células desmontables RIIC, y semifijas RIIC y Perkin-Elmer, con separadores de teflón de distintos espesores, y en cubetas de cuarzo de 5 mm.

Se han empleado placas y ventanas de ClNa , BrK , SiO_2 y F_2Ca . Para la limpieza de las mismas, hemos utilizado una caja de accesorios de pulido RIIC, modelo PK-01. Para las operaciones numéricas se han empleado reglas de cálculo Aristo Nr. 967 U y Nr. 01070, y máquinas de cálculo Friden, modelos STW y SBT.

II. B Productos y reactivos diversos

Los disolventes empleados en la preparación de las disoluciones han sido: cloroformo, sulfuro de carbono y tetracloruro de carbono especiales para espectroscopía (Merck Uvasol), dimetil sulfóxido (Merck) desecado por varias destilaciones fraccionadas sobre cloruro cálcico. El 11'22'tetracloroetano (May & Baker) fue destilado en contacto con Sikkon Fluka.

Las sustancias empleadas como patrones para la obtención de los espectros infrarrojos de las respectivas moléculas con nitrógeno-14, fueron: formamida (Carlo Erba), RS reactivo especial para cromatografía sin posterior purificación. Acetamida (Carlo Erba), RP purificada por recristalización en cloroformo. Benzamida (Fluka), urea (UCB), y tiourea (Merck) reactivos garantizados para análisis todos ellos desecados a vacío durante varios días. El grado de pureza de estos patrones se aceptó como suficiente por comparación de sus espectros infrarrojos con los de la bibliografía.

En la síntesis de las moléculas marcadas se ha empleado ácido fórmico (Merck), carbonato sódico anhidro (Merck), ácido acético glacial (Probus), cloruro de benzoílo (Fluka), carbonato de difenilo (Eastman Kodak), pentasulfuro de antimonio (Fluka), así como sosa, potasa, alcohol metílico, alcohol

etílico, acetona, cloroformo, éter sulfúrico, Sikkon, cloruro cálcico y reactivos comunes en el laboratorio de síntesis.

En todos los casos el nitrógeno-15 necesario para la síntesis de las moléculas isotópicas fue obtenido a partir de cloruro amónico cuyo contenido isotópico expresado en la forma

$$100 \times \frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N} + {}^{15}\text{N}}$$

era siempre superior al 95 %. (95,4 - 95,7 %) determinado por espectrometría de masas.

II. C Técnicas de preparación de muestras

Las pastillas de BrK empleadas contenían siempre del orden de 1 mg de muestra a la que se agregaban 350 mg de BrK, salvo en algún caso particular en que para registrar bandas muy débiles se ha puesto mayor cantidad de la muestra. Como referencia se prepararon pastillas de 350 mg del haluro alcalino, empleyando la misma referencia en cada serie de muestras. En la preparación de los comprimidos hemos empleado el siguiente procedimiento: la muestra pesada (1 mg) se pone en un mortero de ágata de 4 cm de diámetro y se tritura a mano persistentemente para reducir el tamaño de grano tanto como sea posible. A continuación se agrega en pequeñas porciones el bromuro potásico pesado (350 mg), y se va mezclando íntimamente con la muestra triturada pero sin machacar el bromuro, cuyo tamaño de grano viene controlado de origen como óptimo para la espectroscopía. Seguidamente se transfiere al troquel y se procede al prensado con las condiciones operativas siguientes:

la trituration de la muestra ha sido suficiente, fue siempre el mismo que se obtuvo con pastillas de BrK, lo cual nos ha servido para tener la seguridad de que no se ha llevado a cabo en ninguno de los casos alteración de las muestras por reacción con el haluro alcalino.

Cuando se han obtenido espectros de disoluciones, estas han sido preparadas por pesada de la muestra y adición directa del disolvente hasta aforar, cuando la solubilidad lo permitía. En los casos de solubilidades muy pequeñas, se han preparado siempre disoluciones saturadas a 25 °C dejando una cantidad no determinada del sólido en contacto con el disolvente reposando durante varios días a esa temperatura. Para llenar las células se filtró una porción de la mezcla a través de un microfiltro de vidrio poroso especialmente construído para este fin, con el objeto de eliminar las partículas del sólido, inyectando a continuación el filtrado en la célula. Se cuidó siempre que la concentración de la muestra normal fuera igual que la de la isotópica, lo cual se controló mediante las intensidades de las bandas de absorción registradas siempre con la misma célula.

II. D Medida de los números de onda

Para la medida exacta de los números de onda en los espectros infrarrojos, ha sido necesario, en primer lugar, hacer una calibración del aparato para comprobar la exactitud de las lecturas que da el dial de frecuencias del mismo. La calibración ha sido verificada antes de cada serie de medidas, utilizándose para ello película de poliestireno de 0,06 mm de espesor, e indeno líquido en células desmontables con separadores de plomo de un espesor aproximado

de 0,2 mm y de 0,025 mm, cotejando las frecuencias experimentales con los valores de las tablas de calibrado (44) y determinando así las correcciones de escala en cada zona.

Para efectuar las medidas sobre las gráficas registradas se ha procedido de la siguiente manera: a intervalos regulares se detiene el registro y se hace que la pluma marque un trazo sobre la carta de registro, anotándose la frecuencia exacta que indica el dial del aparato. De esta forma cada banda de absorción queda encuadrada entre dos líneas de referencia de frecuencia conocida, una a la derecha y otra a la izquierda. Midiendo la distancia L entre ambas líneas de referencia y las distancias del máximo de absorción a cada una de ellas, se tiene el valor de la frecuencia de absorción gracias a las expresiones siguientes:

$$\nu = \nu_0 + a \cdot \frac{\nu_1 - \nu_0}{L} \quad \text{ó} \quad \nu = \nu_1 - b \cdot \frac{\nu_1 - \nu_0}{L}$$

según se deduce de la figura 2. De esta manera aunque la longitud del registro varíe por la acción de la humedad y de la temperatura ambiente, se obtiene un valor correcto de las frecuencias midiendo las distancias L, a y b en un momento cualquiera.

Como los desplazamientos originados por la sustitución con nitrógeno-15 son del orden de $1-10 \text{ cm}^{-1}$, es necesario siempre realizar más de una medida de frecuencias. Tanto con pastillas de BrK como con muestras dispersas en Nujol o perclorobutadieno, así como en disolución, se han preparado como mínimo tres muestras diferentes obteniéndose por el método descrito los valores de frecuencias para cada banda y hallando la media aritmética de todos ellos. Se ha calculado como cota de error absoluto la media aritmética de las desviaciones del valor medio, que para las bandas de aspecto fino se mantiene próximo a $0,5 \text{ cm}^{-1}$, en tanto que es mayor cuanto más redondeada y débil es la banda de la que

se mide la frecuencia. Cuando el caso lo ha requerido se han registrado los espectros de un número mayor de muestras según indicaremos para los compuestos individuales estudiados.

II. E Síntesis de las moléculas isotópicas

Existen en la bibliografía un cierto número de recetas preparativas de compuestos marcados con nitrógeno-15, la mayor parte de las cuales han sido reunidas por Murray y Williams (45). Hemos podido llevar a cabo la preparación de benzamida, urea y tiourea conteniendo ^{15}N según las respectivas recetas, en tanto que para preparar formamida y acetamida hemos adaptado y modificado métodos descritos en la bibliografía para los productos normales con el fin de obtenerlos en cantidades de 2-4 g según se describe individualmente a continuación. El control de la riqueza isotópica de los productos finales fue hecho por espectrometría de masas en un espectrómetro CEC 21-100C.

1. Síntesis y purificación de la formamida ^{15}N

Hemos empleado el método de Verley (46) haciendo algunas modificaciones para operar en condiciones semimicro. Se preparó el formiato sódico necesario, neutralizando ácido fórmico con carbonato sódico anhidro, y evaporando a sequedad en baño María. Para eliminar los restos de ácido se agregó nuevamente agua, y se volvió a evaporar varias veces consecutivas. La sal obtenida, muy higroscópica, se secó manteniéndola en un desecador a vacío durante dos días. A continuación se preparó una mezcla íntima de 4,7 g de cloruro amónico y 10 g de

formiato sódico, se introdujo en un pequeño destilador de vidrio expresamente diseñado y se destiló a la presión ordinaria calentando progresivamente mediante un baño de arena. El cloruro amónico empleado era de un 95,4 % de riqueza isotópica en nitrógeno-15.

El exceso de formiato sódico se coloca para evitar en lo posible las pérdidas por sublimación del ClNH_4 , ya que el formiato funde a 253 °C reaccionando con el cloruro amónico que no sublima hasta los 335 °C.

El líquido procedente de la destilación seca, se volvió a destilar fraccionadamente a la presión de 12 mm Hg. La temperatura de cabeza cuando la formamida empezó a destilar subió hasta unos 90 °C, entonces se interrumpió la destilación, se agregaron 5 ml de benceno, se agitó fuertemente, y se destiló a la presión ordinaria para eliminar trazas de agua, repitiéndose la operación hasta seis veces consecutivas. Dispuesta de nuevo la operación a vacío, destiló la formamida a unos 110-112 °C, desechándose las primeras gotas que podían contener residuos de benceno. Se comprobó que el grado de pureza era satisfactorio comparando su espectro infrarrojo con el de un producto puro con nitrógeno-14.

2. Síntesis y purificación de la acetamida ¹⁵N

Como punto de partida se emplearon 5 g de cloruro amónico con un contenido isotópico del 95 % en nitrógeno-15. Para la preparación del acetato amónico anhidro, ha sido ventajoso emplear el siguiente procedimiento: la sal amónica disuelta en agua se agrega sobre 300 ml de NaOH 2 N, contenido en un matraz de 500 ml, calentando a continuación progresivamente hasta ebullición. A la salida del matraz se ha dispuesto un refrigerante de reflujo, y unos tubos en U llenos de KOH en lentejas con el fin de obtener seco el gas NH_3 . En el

matraz generador se inyectó durante todo el tiempo de la destilación una corriente de nitrógeno en el seno del líquido para favorecer el desprendimiento del amoníaco y arrastrarlo hacia el matraz colector. El amoníaco producido se recogió sobre éter anhidro en el que se ha disuelto una cantidad de ácido acético glacial, algo superior a la equimolecular con el cloruro amónico de partida para favorecer la neutralización de las últimas porciones de amoníaco. Todo el colector se refrigera con un baño de acetona-nieve carbónica, para evitar en lo posible las pérdidas de éter por el paso del nitrógeno de arrastre, y para favorecer la fijación del amoníaco.

El $\text{CH}_3\text{COO}^{15}\text{NH}_4$, se forma como un polvo muy fino en suspensión, que al terminar la operación puede separarse del líquido por filtración a través de una placa de vidrio filtrante. Se lava un par de veces el residuo con éter anhidro para eliminar las trazas de ácido acético restantes, y se guarda a vacío en un desecador para eliminar el éter adsorbido y preservar el producto de la hidrólisis. El polvo cristalino así obtenido es altamente higroscópico y deliquescente licuándose en unos minutos si se deja en contacto con la atmósfera.

Para la síntesis de la acetamida, se mezclaron 7 g de acetato amónico con 17,5 ml de ácido acético glacial, y se introdujeron en un matraz de 50 ml provistos de una columna de rectificación tipo Vigreux. El exceso de acético se pone para que actúe de portador y para que caliente inicialmente toda la columna. El matraz se calentó hasta ebullición suave reuniéndose el destilado en una probeta. Cuando hubieron destilado unos 20 ml se calentó fuertemente hasta que la temperatura de la cabeza de la columna llegó a unos 140 °C, deteniéndose entonces el proceso. La masa residual fundida se pasó entonces a un matraz de destilación de 25 ml y se destiló recogiendo la fracción de 195-200 °C. Para evitar la solidificación en el refrigerante se hizo circular por él agua caliente de un termostato a la temperatura de 80 °C. La acetamida resultante

se purificó recristalizándola dos veces de cloroformo. Se eliminaron las trazas del disolvente guardándola a vacío durante dos días en un desecador.

Por este método se prepararon tanto la acetamida normal $\text{CH}_3\text{CO}^{14}\text{NH}_2$, como la isotópica $\text{CH}_3\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, ya que los preparados comerciales de acetamida suelen llegar parcialmente hidrolizados e impurificados por ácido acético. La pureza de las moléculas sintetizadas, se consideró adecuada comparando sus espectros infrarrojos con los de $\text{CH}_3\text{CO}^{14}\text{NH}_2$ de la bibliografía (26) (65).

3. Síntesis y purificación de la benzamida ^{15}N

Para la preparación de la benzamida se utilizó el mismo método que Fones y White (47) partiendo como fuente de nitrógeno-15 de cloruro amónico con un contenido isotópico de 95,4 % en ^{15}N . En un matraz de tres bocas provisto de agitador, se colocó una disolución de cloruro de benzoílo, 66 g, en 125 ml de éter anhidro, operando bajo vitrina y refrigerando el matraz con una mezcla de acetona-nieve carbónica.

Se dispuso una salida de gases a una disolución de clorhídrico para retener las fracciones de amoníaco no fijadas por el cloruro de benzoílo. Se hizo llegar mediante un tubo de entrada inmerso en la disolución, el amoníaco desprendido por 4,1 g de la sal amónica, arrastrándola con una corriente de nitrógeno e interponiendo entre el matraz colector y el generador dos tubos en U llenos de KOH en lentejas para la desecación del gas amoníaco. Al cabo de unas cuatro horas de destilación se dejó reposar la mezcla durante toda la noche a la temperatura ambiente. Se filtró y el residuo de cloruro amónico fue lavado con cinco porciones de 25 ml de alcohol absoluto. El filtrado junto con los lavados conteniendo benzamida y algo de cloruro amónico se concentró a baño María hasta -

cristalización incipiente y se agregaron 100 ml de benceno. Se calentó la disolución hasta ebullición y se filtró, lavándose el residuo de cloruro amónico con tres porciones de 50 ml de benceno caliente. El filtrado y los lavados se concentraron a baño María hasta unos 50 ml, y después de dejarlos enfriar se filtró recogiendo la benzamida en el filtro. El sólido se guardó en un desecador a vacío durante varios días comparándose a continuación su espectro infrarrojo con el de un producto puro con nitrógeno-14.

De los residuos de cloruro amónico, así como de los de evaporar a sequedad el último filtrado, se pudo recuperar el nitrógeno-15.

4. Síntesis y purificación de las ureas ¹⁵N

Urea $\overset{14}{\text{NH}}_2\text{CO}\overset{15}{\text{NH}}_2$ Se preparó por el método de Williams (48). Se partió de 0,4 g de cloruro amónico con un contenido isotópico del 95 % en nitrógeno-15. Se disolvió la sal amónica en agua y se agregaron 1,54 g de cianato de plata, colocándolos en un agitador durante ocho horas, teniendo la precaución de cubrir el vaso con un papel negro para evitar la descomposición de la sal de plata por la acción de la luz.

Se filtró por placa filtrante y el filtrado se introdujo en un matraz de dos litros juntamente con los líquidos procedentes de lavar el residuo con 250 ml de alcohol absoluto. El matraz firmemente cerrado se dejó toda la noche en un termostato a la temperatura de 55 °C, y al cabo de ese tiempo se evaporó a sequedad. El residuo se extrajo con alcohol metílico anhidro y a su vez se evaporó a sequedad. El producto resultante se recrystalizó de acetona en la que es muy poco soluble y resulta más cómodo su manejo.

El cianato de plata necesario se preparó por precipitación de una disolución de CONa con NO_3Ag . El precipitado una vez lavado con agua se recoge del filtro y se guarda en un desecador en la oscuridad, ya que rápidamente se pone grisáceo y se descompone por la acción directa de la luz.

Urea $\overset{15}{\text{NH}}\overset{15}{\text{CO}}\overset{15}{\text{NH}}_2$ Fue preparada por el método de Cavalieri y col. (49), usando cloruro amónico con un contenido isotópico del 95 % en nitrógeno-15. Se dispuso un matraz de tres bocas equipado con un refrigerante de reflujo, tubo de bromo, y tubo de entrada de nitrógeno hasta el seno de la disolución.

Se cargaron 250 ml de disolución de NaOH 2 N. A la salida del refrigerante de reflujo se colocaron unos tubos en U llenos de KOH en lentejas con el fin de obtener el amoníaco anhidro. El tubo de salida va a un pequeño cilindro de acero inoxidable provisto de entrada y de salida en un cierre adecuado, penetrando hasta pocos centímetros del fondo. El cilindro de acero se cargó con una mezcla íntima de 5 g de carbonato de difenilo y 0,13 g de polvo de cobre, y antes de empezar a destilar el amoníaco se hizo pasar una corriente de nitrógeno por todo el aparato con el fin de eliminar el oxígeno del interior del mismo, manteniéndola así durante un cuarto de hora. A continuación se introdujo en el interior de un baño de aire líquido.

Sin cortar el paso de nitrógeno, se dejó caer por el tubo de bromo una disolución de 2,8 g de cloruro amónico en 50 ml de agua, calentando a continuación el matraz generador progresivamente hasta ebullición y manteniendo la destilación de amoníaco durante cuatro horas. Al cabo de ese tiempo se cerró el cilindro de acero calentándolo en un baño de agua hirviente durante otras cuatro horas. Al abrirlo se extrajo el residuo sólido mediante dos porciones de agua caliente de 50 ml, y se filtró para eliminar el polvo de cobre. Se practicaron seis extracciones con cloroformo para eliminar el fenol y se decoloró la capa acuosa con carbón activo, evaporando a continuación a sequedad.

La urea se purificó por recristalización de acetona comparándose su espectro infrarrojo satisfactoriamente con el de un producto puro con nitrógeno -14.

5. Síntesis y purificación de tiourea ^{15}N (a)

La tiourea $^{15}\text{NH}_2\text{CS}^{14}\text{NH}_2$, se ha sintetizado a partir de un cloruro amónico con un contenido isotópico del 95,7 % en nitrógeno-15 y a partir de bromocianógeno normal. Primeramente se preparó la cianamida $\text{CN}^{15}\text{NH}_2$ por el procedimiento de Bloch y col. (50) y a partir de ella, la tiourea, por el procedimiento de Plentl y col. (51).

Se dispuso un matraz generador de amoníaco con sosa 2 N proveyéndolo de tubo de adición, refrigerante de reflujo y tubo de entrada de nitrógeno, en el seno de la disolución. A la salida del refrigerante se colocaron unos tubos en U llenos de KOH en lentejas para la desecación del gas NH_3 , el cual se recoge sobre 75 ml de alcohol metílico anhidro a la temperatura de la nieve carbónica. Por el tubo de adición se introducen en el interior del matraz 5,4 g de cloruro amónico disueltos en agua haciendo a continuación pasar corriente de nitrógeno, y calentando el generador suavemente hasta ebullición. La destilación de amoníaco se prolongó durante tres horas.

A la disolución fría de amoníaco en metanol, así obtenida, se adicionó otra de 5,3 g de BrCN en 100 ml de éter absoluto, dejando la mezcla reposar toda la noche a la temperatura ambiente. El precipitado que se forma, de $\text{Br}^{15}\text{NH}_4$, se filtra, se lava bien con éter y se recoge para recuperar de él el nitrógeno-15. El filtrado y los lavados se evaporan a sequedad y el residuo se extrae con éter anhidro, evaporando este en corriente de nitrógeno, y recogiendo la cianamida cristalizada.

El producto así preparado, se disolvió en 70 ml de agua, agregándose 5,34 g de S_5Sb_2 y 0,7 ml de ClH concentrado. La mezcla se calentó en baño de vapor hasta la temperatura de $90\text{ }^{\circ}C$ y a esa temperatura se pasó corriente de sulfhídrico a través de la suspensión durante dos horas. Se hirvió para eliminar los restos de SH_2 , y se filtró para separar el pentasulfuro de antimonio, lavando el residuo con agua caliente. Al filtrado se le agregaron 0,2 g de carbonato potásico anhidro filtrando a continuación. El líquido se evaporó a sequedad a presión reducida y se extrajo el residuo con alcohol propílico.

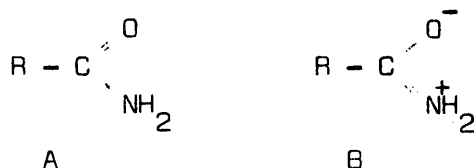
La tiourea se obtuvo suficientemente pura después de un par de recristalizaciones, y su espectro infrarrojo coincidió con el de un producto puro con ambos nitrógenos ^{14}N .

(α) Síntesis realizada por la Dra. C. Suárez (Sección de Radioquímica)

III. INTERPRETACION DE LOS EFECTOS ISOTOPICOS EN LOS
ESPECTROS INFRARROJOS DE LAS MOLECULAS INDIVIDUALES

Los compuestos estudiados en este trabajo, poseen todos la agrupación $-\text{CONH}_2$ propia de las amidas primarias, por lo que en los espectros infrarrojos aparecerán las bandas características de tal grupo, en el que la conjugación del par electrónico sin compartir del nitrógeno, con el doble enlace del grupo carbonilo, altera las frecuencias características de los grupos integrantes C=O y NH_2 .

La estructura del grupo amida, ha sido investigada quizás más extensamente que la de otros grupos de complejidad parecida, debido a su importancia en el estudio de las proteínas, debiéndose la mayor parte de los resultados, a los trabajos de Corey y col (1 a 4), sobre cuyos datos de distancias interatómicas establece Pauling (ref 5, pág 281), una estructura resonante entre las dos formas canónicas A y B con exclusión de toda forma enólica supuesta anteriormente, y con mayor predominio de la A que de la B:



Como consecuencia, en las amidas primarias cabe esperar una cierta alteración de las frecuencias características del carbonilo y del grupo amino con respecto a la de estos mismos grupos considerados aislados sin posible conjugación.

En el espectro infrarrojo de las amidas primarias, aparecen en la región de 3.000 cm^{-1} , dos bandas de absorción debidas a vibraciones de tensión N-H. En disoluciones diluidas aparecen aproximadamente a las frecuencias de 3.530 cm^{-1} y 3.415 cm^{-1} , siendo asignadas a la tensión asimétrica y a la tensión simétrica de NH_2 respectivamente en las moléculas no asociadas (ref 6, pág 43 y ref 7, pág 513). En disoluciones concentradas del orden de 0,2 M, empiezan a aparecer nuevas bandas comunes a todas las amidas primarias aproximadamente a las frecuencias de 3.500 cm^{-1} , 3.345 cm^{-1} , 3.300 cm^{-1} y 3.180 cm^{-1} .

El compuesto más investigado, ha sido la acetamida en disolución de cloroformo, (9) y las conclusiones deducidas para ella parecen ser de carácter general. Las medidas crioscópicas y ebulloscópicas indican que el estado de asociación predominante es un trímero, y se ha asignado la banda de 3.500 cm^{-1} a la vibración de tensión asimétrica del NH_2 en el trímero. La naturaleza de las otras tres bandas de asociación no está aún esclarecida, habiéndose sugerido que en ellas interviene una vibración de baja frecuencia de las moléculas asociadas (10), y habiéndose llegado a registrar en formamida líquida una línea Raman a 86 cm^{-1} (11).

En estado sólido se simplifica el espectro en algunos casos, apareciendo dos bandas anchas a las frecuencias de 3.350 cm^{-1} y 3.180 cm^{-1} (ref 12, pág. 206 y ref 13, pág 259). No obstante en algunos casos el número de bandas de absorción en la zona de 3.000 cm^{-1} es superior al de vibraciones fundamentales de tensión N-H lo cual puede hacer difícil las asignaciones de éstas (14 a 18). Estas bandas "sobrantes" han sido asignadas como debidas a combinaciones y sobretonos de la zona de 1.600 cm^{-1} que pueden ver reforzada su intensidad según Badger y Waldron (15) por un efecto de resonancia Fermi con las vibraciones de tensión N-H fundamentales, que son de intensidad fuerte.

Las vibraciones de deformación del NH_2 en las amidas primarias, son más complejas que las de tensión y han de ser consideradas conjuntamente con las de tensión C=O. Tanto las amidas primarias como las secundarias acíclicas, presentan en disolución dos bandas fuertes típicas entre 1.710 cm^{-1} y 1.470 cm^{-1} , corrientemente denominadas bandas I y II de amida. (ref 7, pág 521).

Las amidas primarias presentan la banda I próxima a 1.650 cm^{-1} en estado sólido, y entre 1.715 cm^{-1} y 1.675 cm^{-1} en disolución. El caso de la acetamida es anómalo porque en disolución de cloroformo presenta dos picos a 1.714 cm^{-1} y 1.695 cm^{-1} el segundo de los cuales, crece a medida que aumenta la -

concentración a expensas del primero, habiéndose supuesto que estén relacionados con el equilibrio monómero-trímero (9). La banda I ha sido ampliamente asignada a la vibración de tensión $C=O$ cuya frecuencia se ve disminuida por la resonancia entre las formas canónicas A y B anteriormente expuestas (Vide supra).

La banda II de amida aparece en las amidas primarias generalmente a menor frecuencia que la banda I y su intensidad es de la mitad a un tercio de la de la anterior. En los sólidos se encuentra entre 1.650 cm^{-1} y 1.620 cm^{-1} y en disolución entre 1.620 cm^{-1} y 1.585 cm^{-1} . Se ha supuesto que en algunos casos puede aparecer a mayor frecuencia que la banda I (20).

En disolución a concentraciones del orden del 0,2 M las amidas primarias alifáticas que presentan la banda II a 1.588 cm^{-1} empiezan a exhibir otra banda más débil a la frecuencia de 1.606 cm^{-1} debida a las moléculas asociadas (ref 7, pág 523). La banda II se ha asignado a la vibración de deformación del NH_2 (19) y esta atribución ha bastado durante largo tiempo para explicar una serie de hechos experimentales sobre efectos de asociación y de N-sustitución.

La asignación de otras vibraciones del grupo $-CONH_2$ es mucho menos clara y no hay correlaciones útiles a efectos de identificación. La vibración de tensión $C-N$, ha sido asignada a la banda que presentan las amidas primarias entre 1.418 cm^{-1} y 1.399 cm^{-1} por Randall y col. (20), pero se ha investigado poco sobre el origen de esta. Tampoco se ha investigado apenas sobre las vibraciones de deformación del NH_2 fuera del plano.

Las vibraciones de deformación del esqueleto $R-OCN$, han sido extensamente estudiadas por Miyazawa y col. (21 a 24) que han asignado una vibración de deformación en el plano a unos 620 cm^{-1} y otra de deformación fuera del plano a unos 600 cm^{-1} en investigaciones realizadas sobre amidas secundarias.

En algunas amidas primarias de reducida complejidad molecular, se ha realizado el cálculo de la distribución de energía potencial de las vibraciones normales entre las coordenadas de simetría empleadas en cada caso, con lo cual para tales moléculas se ha podido establecer la verdadera naturaleza de las bandas características del grupo $-\text{CONH}_2$ (25 a 27).

En los casos en que no se han separado de la ecuación secular las frecuencias altas, se ha comprobado que las vibraciones de tensión N-H no se mezclan con ninguna otra, por lo que dos bandas de la región de 3.000 cm^{-1} , han de ser debidas a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del NH_2 , sin participación apreciable de ninguna otra vibración fundamental.

En cuanto a las demás vibraciones presentan por lo general acoplamientos entre sí bastante complejos, de los que a continuación intentaremos destacar los más patentes de entre las vibraciones en el plano:

Las vibraciones $\nu(\text{C=O})$ y $\delta(\text{NH}_2)$, están acopladas, originándose a partir de ellas las bandas I y II de amida. En la banda I el porcentaje de energía potencial debido a tensión de C=O es mayor que el debido a deformación de NH_2 y en la banda II, es por el contrario la vibración de deformación $\delta(\text{NH}_2)$, la que predomina. Sin embargo, en la banda I hay además una notable participación de la vibración de tensión C-N que es mayor incluso que la participación de la vibración $\delta(\text{NH}_2)$ (25 y 26).

La banda que aparece alrededor de 1.400 cm^{-1} es debida principalmente a la vibración de tensión C-N , pero participa también apreciablemente la vibración de deformación $r(\text{NH}_2)$, y a su vez aparece una banda en la zona de 1.150 cm^{-1} a 1.050 cm^{-1} , que se debe a $r(\text{NH}_2)$ con alguna intervención de tensión C-N , y además de tensión C=O .

La vibración de tensión C-C' en la agrupación C'-CONH₂, tiende también a acoplarse con la vibración de tensión C-N participando en la energía potencial de la banda de 1.400 cm⁻¹. En la región de 1.150 cm⁻¹ a 850 cm⁻¹ aparece otra banda de absorción originada por la vibración ν (C-C') pero con participación en menor proporción de la vibración ν (C-N).

Por último la deformación de esqueleto δ (OCN) o Δ_s aparece casi siempre en la región de 600 cm⁻¹, sin interaccionar con ninguna otra, pero contribuye también en algo a la energía potencial de la banda de 1.400 cm⁻¹.

La terminología empleada a lo largo de todo este trabajo para la descripción de las vibraciones, está inspirada principalmente en la propuesta por Szymanski (102), agregando algunos símbolos de uso frecuente en la bibliografía, que hemos considerado útiles y que exponemos a continuación:

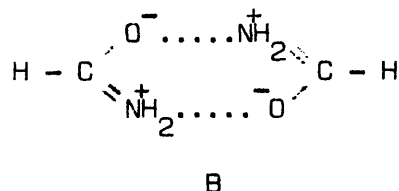
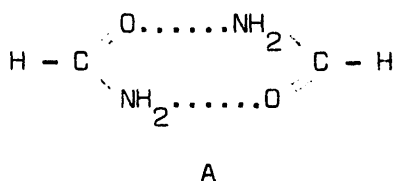
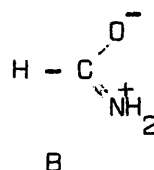
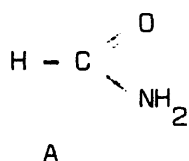
ν - tensión	γ - deformación fuera del plano
ν_{as} - tensión asimétrica	t - "twisting" (torsión)
ν_s - tensión simétrica	w - "wagging" (aleteo)
ϵ - deformación en el plano	Δ_s - deformación de esqueleto en el plano, simétrica
ϵ_{as} - deformación en el plano	Δ_{as} - deformación de esqueleto en el plano, asimétrica
ϵ_{as} - deformación asimétrica	Γ - deformación de esqueleto fuera del plano
ϵ_s - deformación simétrica	
r - "rocking" (balanceo)	

III. A Formamida ^{14}N y ^{15}N

1. Antecedentes

Los espectros infrarrojos, Raman y de micro ondas de la molécula de formamida, han sido repetidamente investigados con el fin de analizar los espectros de vibración y de rotación y de determinar la estructura molecular.

Kahovec y Wassmuth (53), obtuvieron el espectro Raman de formamida líquida y del sólido a la temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos autores supusieron una estructura plana tanto para la molécula libre como para la asociada en forma de dímeros. Según ellos en ambos casos puede haber resonancia entre formas canónicas del tipo A y B:



En la zona de 3.000 cm^{-1} la dispersión Raman es muy intensa, no permitiendo una medida exacta de las frecuencias, pero en el resto del espectro se han medido estas, y hecho las asignaciones. Estas pueden verse en la tabla I.

Lecomte y Freymann (52), registraron el espectro infrarrojo en la zona de 1.700 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , comparándolo con el de otros compuestos relacionados pero sin hacer asignaciones específicas.

Evans (54), registró e interpretó el espectro infrarrojo en la región de 4.000 cm^{-1} a 625 cm^{-1} , de la formamida líquida disuelta en varios disolventes,

y en estado de vapor, partiendo de una estructura en la que los átomos HCNO, se encuentran en un plano y los dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno están simétricamente colocados por encima y por debajo del plano molecular. Las asignaciones dadas de acuerdo con este modelo se recogen también en la tabla I. Hay ciertos puntos que destacar. De ellos el más importante, es que se ha supuesto que las bandas de 1.681 cm^{-1} y 1.309 cm^{-1} registradas en el líquido se deben a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de OCN, respectivamente.

Puranik y col. (55), han estudiado los fenómenos de asociación de la formamida en distintos disolventes, y en presencia de fenol, deduciendo que incluso en el líquido puro no llega a haber asociación total, sino que hay equilibrio monómero-trímero. En la disolución de Cl_3CH , han registrado en la zona de 3.000 cm^{-1} , bandas debidas a la asociación a las frecuencias de 3.364 cm^{-1} , 3.280 cm^{-1} y 3.210 cm^{-1} , suponiendo que de estas dos últimas, una de ellas se obtiene de la otra por suma o diferencia con una vibración de baja frecuencia, registrada en el espectro Raman a 86 cm^{-1} y que se supone debida a la asociación.

Suzuki (25), ha calculado las coordenadas normales y la distribución de energía potencial de las vibraciones normales entre las coordenadas de simetría empleadas, usando una función potencial del tipo Urey-Bradley, y suponiendo una estructura totalmente plana de la molécula. Las asignaciones de las bandas características se resumen en la tabla I. Cabe destacar que si bien en la banda de 1.690 cm^{-1} hay una fuerte participación de tensión C-N, mayor incluso que la de $\delta(\text{NH}_2)$, la vibración de tensión C=O, no participa apreciablemente en la banda de 1.309 cm^{-1} por lo que no deben ser asignadas, según hizo Evans (54) a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{OCN})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{OCN})$ respectivamente. De las vibraciones fuera del plano no se ha hecho ningún cálculo y las asignaciones aún permanecen dudosas.

Puranik y col. (56), dividiendo la molécula en dos partes con el enlace C-N en común, han efectuado el cálculo de las constantes de fuerza, y de las frecuencias de vibración, tomando un modelo no plano en el que el NH_2 es ligeramente piramidal y consiguiendo a su vez concordancia entre los valores teóricos de las frecuencias y los experimentales de la formamida gaseosa.

La estructura de la formamida en estado sólido, fue determinada por Ladell y Post (57) por difracción de rayos X demostrando una estructura plana para los átomos HCON concordante con la estructura de los grupos amida en las cadenas de las proteínas (1 a 4). La posición de los átomos de hidrógeno, unidos al de nitrógeno, es coplanar con la de los átomos HCNO según se deduce de los estudios por resonancia nuclear magnética realizados por Kromhout y Moulton (58).

Kurland y Wilson (59), por estudio de los acoplamientos cuadrupolares de la formamida sólida, dedujeron a su vez una estructura totalmente plana, con parámetros moleculares comparables a los de Ladell y Post (57).

Costain y Dowling (60), a partir del espectro rotacional de microondas, en la formamida gaseosa, han podido comprobar que en el gas, la molécula ya no es plana, sino que el C- NH_2 es ligeramente piramidal. Además, la longitud del enlace C=O ha disminuido con respecto al sólido en tanto que ha aumentado la longitud del enlace C-N.

Como situación de partida para nuestra investigación tomamos la necesidad de comprobar en lo posible las complejas asignaciones de Suzuki (25), cuestión fundamental en cuanto a conocer la naturaleza de las bandas características del grupo amida primaria.

Por otra parte nos encontramos con el hecho de que la posición de los hidrógenos del NH_2 dentro o fuera del plano de los átomos HCON, no ha sido decidida en estado líquido, por lo que mediante la interpretación de los efectos isotópicos y la aplicación de la regla del producto, intentaremos averiguar lo que sea posible respecto a ello.

Para todo esto hemos procedido a la obtención y medida de los espectros infrarrojos de la formamida patrón con ^{14}N y de la formamida sintetizada con un 95 % de contenido isotópico en nitrógeno-15, utilizando el instrumental y métodos de medida ya descritos en el Capítulo II.

2. Resultados experimentales

Los espectros del líquido se obtuvieron en películas capilares de espesor desconocido, entre placas de BrK en toda la zona de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . En estas condiciones las bandas de la zona de 3.000 cm^{-1} , aparecen fuertes pero, muy redondeadas por lo que no es posible medir las frecuencias ni los desplazamientos isotópicos con mucha exactitud. La banda de absorción debida a $\nu(\text{C=O})$ presenta cierta estructura de doblete que se manifiesta por la forma de hombro que tiene la banda en la parte de mayor frecuencia (Fig. 1). Al hacer la película líquida más fina este hombro va perdiéndose, y sólo puede medirse la frecuencia principal a $1.680,8\text{ cm}^{-1}$, la cual se ha medido cuando la transmisión en el máximo era del orden del 50 %.

La solubilidad en sulfuro de carbono es muy pequeña, por lo que se han preparado disoluciones saturadas a la temperatura de 20°C agitando el disolvente con unas gotas de formamida y dejando reposar el líquido. La formamida no disuelta coalesce rápidamente. Se registró la zona de $3.600\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$ con un espesor de 5 mm. Las bandas de 3.300 cm^{-1} , 3.215 cm^{-1} y 3.165 cm^{-1} , son muy débiles y anchas, y en ellas no ha sido posible medir el efecto de desplazamiento si lo hubiera (Fig. 3).

Las disoluciones de formamida normal e isotópica en Cl_3CH se han podido preparar fácilmente con una concentración aproximada de 0,1 M. En células de 0,1 mm de espesor se han registrado las zonas de $3.600\text{--}3.100\text{ cm}^{-1}$, (Fig. 4)

y de $1.800\text{--}1.250\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 5). Con la misma concentración y con células de 1 mm de espesor se ha podido registrar la banda de $577,5\text{ cm}^{-1}$, que aparece en un pequeño intervalo de transparencia del disolvente. La transmisión del disolvente en la base de la banda con este espesor, es de 60 %.

En la zona de 3.000 cm^{-1} , al aumentar la concentración hasta saturación, las frecuencias no varían aunque cambie la forma de la curva. Los valores de nuestras frecuencias difieren de los de otros trabajos, pero están contrastados por el calibrado previo. A continuación comparamos nuestros datos con otros bibliográficos, siempre en disolución de cloroformo:

<u>J.C. Evans (54)</u>	<u>P.G. Puranik (55)</u>	<u>Presente trabajo</u>
—	—	—
3.524 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3.536 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3.525 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
—	—	3.500 " $\nu_{\text{as}}^{\text{asoc.}}$
3.403 " $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3.439 " $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3.405 " $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
	3.364 " $\nu_{\text{as}}^{\text{asoc.}}$	3.325 "
	3.280 } " $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3.250 "
	3.210 }	3.182 "

La banda de 3.500 cm^{-1} ha podido ser observada gracias al superior poder resolutivo de nuestro instrumento de red frente a los equipados con prismas de ClNa y SiO_2 usados anteriormente. En las bandas de 3.325 cm^{-1} , 3.250 cm^{-1} y 3.182 cm^{-1} por su anchura y forma redondeada, no ha sido posible medir frecuencias ni desplazamientos isotópicos con seguridad.

La zona de 1.600 cm^{-1} puede verse en la Figura 5, a la misma concentración aproximadamente 0,1 M, no presentando estructura de doblete la banda de $1.710,5\text{ cm}^{-1}$ de la que se puede medir con exactitud su posición y desplazamiento, así como los de la banda de $1.584,7\text{ cm}^{-1}$, la cual presenta ciertos indicios de hombro por el lado de mayor frecuencia debido a las moléculas asociadas.

TABLE I. Principales asignaciones de las vibraciones normales de formamida

Kahovec y Waimuth (Re líquido)	J.C. Evans (54) (IR líquido)	I. Suzuki (25) (IR líquido)	Presente trabajo (IR líquido)
3.463 cm^{-1}	3.388 cm^{-1} $\nu_1, \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$		3.398 cm^{-1}
3.350	$\nu(\text{NH}_2)$ 3.328	3.330 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3.320
3.180	3.207 $\nu_2, \nu_s(\text{NH}_2)$		3.190
3.122		3.190 $\nu_s(\text{NH}_2)$	
2.884 (3b)	$\nu(\text{C-H})$ 2.863	$\nu_3, \nu(\text{C-H})$ 2.882	$\nu_3, \nu(\text{C-H})a'$ 2.881
1.674 (4sb)	w_1 1.681	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 1.690	$\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH}_2)$ banda I a' 1.680, 8
1.588 (2b)	w'_1 1.611	$\nu_5, \delta(\text{N-H})$ 1.608	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C=O})$ banda II a' 1.603, 5
1.390 (9s)	$\delta(\text{C-H})$ 1.391	$\nu_6, \delta(\text{C-H})$ 1.391	$\nu_6, \delta(\text{C-H})a'$ 1.391, 1
1.312 (6sb)	w_2, w'_2 1.309	$\nu_s(\text{NCO})$ 1.309	$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{NH}_2)$ $\nu_7, \nu(\text{C-N})a'$ 1.305, 7
	1.190	$\nu_8, \nu(\text{NH}_2)$	
1.096 (4sb)	$\nu_1(\text{NH}_2)$ 1.087	$\nu_9, w(\text{NH}_2)$ 1.090	$\nu_8, \nu(\text{NH}_2)a'$ 1.082
1.050 (1)	$\nu(\text{C-H})$ 1.050	$\nu_{10}, \nu(\text{C-H})$ 1.056	$\nu_{10}, \nu(\text{C-H})a'$ 1.050
1.002 (1)	$\nu_2(\text{NH}_2)$ 787)		
691 (0)	$\delta_2(\text{NH}_2)$ 765) 756)	(vap) $\nu_{11}, t(\text{NH}_2)$ 750	$\nu_{11}, t(\text{NH}_2)a''$ 750
605 (4b)	w_3 595	$\nu_{12}, \delta(\text{OCN})$ 608	$\nu_9, \delta(\text{ONC})a'$ 598, 8
507 (0)	—		$\nu_{12}, w(\text{NH}_2)a'$ 550

TABLA II. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de formamida

Líquida		Disolución en Cl_3CH				Disolución en S_2C			
ν	$\Delta\nu$	ϵ	$\frac{14}{\nu}$	$\frac{15}{\nu}$	$\frac{14}{\nu}$	$\frac{15}{\nu}$	ϵ	$\Delta\nu$	$\frac{14}{\nu}$
cm^{-1}			N	N	cm^{-1}	N			N
3.398			3.525	- 10	$\pm 0,5$	1,0028	3.522,2	- 10	$\pm 0,5$
3.320			3.500	- 9	$\pm 0,5$	1,0026	3.490	- 8,5	$\pm 0,5$
3.190			3.405	- 5	$\pm 0,5$	1,0015	3.401,3	- 5,3	$\pm 0,5$
			3.325				3.300		
			3.250				3.215		
			3.182				3.165		
2.881	0	$\pm 0,5$	1,0000						
1.680,8	- 0,3	$\pm 0,5$	1,0002			1.710,5	- 3	$\pm 0,2$	1,0017
1.603,5	- 10	$\pm 1,0$	1,0063			1.584,7	- 6,7	$\pm 0,2$	1,0042
1.391,1	0	$\pm 0,2$	1,0000			1.393,2	- 0,0	$\pm 0,2$	1,0000
1.305,7	- 6,7	$\pm 0,5$	1,0051			1.296	- 7,0	$\pm 0,5$	1,0054
1.082	- 8	$\pm 1,0$	1,0074						
1.050	0	$\pm 0,5$	1,0000						
750	?	—	—						
598,8	- 0,9	$\pm 0,5$	1,0015			577,5	- 3,0	$\pm 0,2$	1,0052
550	?	—	—						

En la Tabla II se resumen las medidas de frecuencias realizadas en los distintos medios, y los desplazamientos isotópicos observados en ellas.

3. Discusión de los resultados

Las bandas de absorción infrarroja de la molécula de formamida, han sido asignadas en unos casos sobre la base de un modelo plano (25), y en otros considerando plano sólo el sistema HCNO, y situando los hidrógenos del grupo NH_2 , fuera de este plano (54). Las determinaciones estructurales en estado sólido evidencian una total planaridad de la molécula (57-59), en tanto que en estado gaseoso, hay una cierta estructura piramidal de los enlaces del nitrógeno (60).

Como hipótesis de trabajo vamos a aceptar que las moléculas de formamida líquida y en disolución, con las que operamos, presentan una estructura totalmente plana, basados en el éxito del análisis vibracional hecho con tal modelo, del espectro del líquido (25), y teniendo en cuenta que si en el gas las desviaciones del modelo plano son muy pequeñas, han de ser menores en el líquido.

La molécula plana de formamida pertenece al grupo puntual de simetría C_s . En la Figura 6 presentamos la orientación de los ejes, y en la Tabla III los caracteres del grupo, número de vibraciones, y actividad de las mismas, usando la nomenclatura empleada por Herzberg (32). Las series de núcleos equivalentes son $m_o = 6$ situados en el plano, y $m = 0$ fuera de él, por lo que las vibraciones genuinas $3N - 6 = 12$ se distribuyen en la forma $9 A' + 3 A''$. Por último en la Figura 8 hemos representado aproximadamente los modos normales de vibración también conformes con la estructura plana aceptada.

TABLA III. Caracteres de simetría del grupo C_s

C_s	I	$\sigma(xy)$	Vibraciones no genuinas	Vibraciones genuinas	Actividad
A'	+ 1	+ 1	T_x, T_y, R_z	$3m + 2m_o - 3$	IR y Ra
A''	+ 1	- 1	R_x, R_y, T_z	$3m + m_o - 3$	IR y Ra

Zona de 3.000 cm^{-1}

Con la formamida líquida no hemos obtenido más información de la ya existente, porque dada la anchura de las bandas en esta zona (Fig. 1), no se pueden medir desplazamientos isotópicos.

En disoluciones de cloroformo 0,1 M (Fig. 4) se ha podido medir el desplazamiento de las tres bandas de mayor frecuencia (Tabla II). El desplazamiento de las dos primeras es casi el mismo, y el de la tercera es menor. Las asignaciones de esta zona dadas por Puranik (IIIA,1), habrán de ser modificadas en el sentido de incluir la banda de 3.500 cm^{-1} no registrada anteriormente.

Las dos bandas fuertes a 3.525 cm^{-1} y 3.405 cm^{-1} , deben atribuirse respectivamente a $\nu_{as}(NH_2)$ y $\nu_s(NH_2)$. Los estudios de asociación sobre amidas primarias (9), sugieren que la banda a 3.500 cm^{-1} en nuestro caso, se debe a la vibración de tensión asimétrica de NH_2 de las moléculas asociadas. El efecto isotópico similar de esta y la de 3.525 cm^{-1} parece confirmar que se trata efectivamente del mismo tipo de vibración. En el caso de la asociada, el efecto isotópico es ligeramente menor lo cual puede ser debido por una disminución de la amplitud de vibración debida a la asociación.

La sensibilidad de la banda de 3.405 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión simétrica de NH_2 libre, a la sustitución isotópica, es menor que para las de tensión asimétrica. Este fenómeno, como veremos más adelante es común a las amidas primarias, y ha de tener su origen en la distinta amplitud con que se mueve el nitrógeno, en cada una de estas vibraciones.

El espectro en disolución de S_2C , es en todo semejante al registrado en cloroformo (Fig. 3) presentándose también los mismos efectos isotópicos (Tabla II), de acuerdo con lo cual asignamos las dos bandas fuertes a $3.522,2 \text{ cm}^{-1}$ y $3.401,3 \text{ cm}^{-1}$ a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ respectivamente en estado libre, y la de 3.490 cm^{-1} a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ asociada.

Las relaciones entre los desplazamientos isotópicos $\Delta \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) / \Delta \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ son respectivamente:

$$\text{a. en } \text{Cl}_3\text{CH} = \frac{10}{5} = 2 \quad \text{b. en } \text{S}_2\text{C} = \frac{10}{5,3} = 1,9$$

A continuación intentamos dar una explicación elemental del valor de la relación arriba indicada. Para un vibrador armónico la energía total es $E = 1/2 k S^2 = h \cdot \bar{\nu} \cdot c$ y el número de ondas $\bar{\nu} = 1/2 \pi c \sqrt{k/\mu}$ siendo μ la masa reducida. De aquí que

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[\sqrt{k/\mu} - \sqrt{k/\mu'} \right] = \left(1 - \sqrt{\mu/\mu'} \right) = \frac{k S^2}{2hc} \left(1 - \sqrt{\mu/\mu'} \right) = a \cdot S^2$$

en donde "a" es una constante que engloba la constante de fuerza K_{NH} , y "S" la amplitud de la vibración.

En estas vibraciones, el átomo de hidrógeno debido a su menor masa vibra con una gran amplitud, lo cual hace que la anarmonicidad sea grande, por lo que el factor de corrección a los cálculos derivados sobre un supuesto de armonicidad será considerable. La amplitud del átomo de nitrógeno viene condicionada por la de los átomos de hidrógeno en la forma: (Fig. 7)

$$S_{Ny} = \frac{1}{14} \cdot S_{Hs} \quad S_{Nx} = \frac{3}{14} \cdot S_{Has}$$

Si tenemos en cuenta que en ambas vibraciones el átomo de hidrógeno considerado aislado, realiza el mismo movimiento, no es demasiado arriesgado su poner que sus amplitudes sean iguales, esto es: $S_{Has} = S_{Hs}$, con lo que la relación:

$$\frac{\Delta \nu_{as}(NH_2)}{\Delta \nu_s(NH_2)} = \frac{S_{Nx}^2}{S_{Ny}^2} = 3$$

en la práctica, todos los valores medidos en disolución en las bandas correspondientes a vibraciones libres, se encuentran próximos a 2, según puede verse:

	HCONH ₂	CH ₃ CONH ₂	C ₆ H ₅ CONH ₂
en Cl ₃ CH	2,00	2,1	2,12
en S ₂ C	1,9	2,04	2,02

por lo que hay que introducir un factor empírico de corrección $c = 2/3$. El origen de este factor pudiera ser debido a que en la vibración $\nu_{as}(NH_2)$, cuando el átomo de nitrógeno se mueve normalmente al enlace C-N (Fig. 7), tiende a deformarlo, lo cual hace que su amplitud tenga que ser menor que la que le hemos supuesto sin tener en cuenta la resistencia a la deformación del enlace C-N. La expresión correcta es:

$$\frac{\Delta \nu_{as}(NH_2)}{\Delta \nu_s(NH_2)} = c \cdot \frac{S_{Nx}^2}{S_{Ny}^2} = 2$$

Además en todo momento hay que considerar que este tipo de cálculo sólo es aplicable en rigor a las frecuencias de orden cero, estrictamente armónicas, pero no a las fundamentales que dependen de términos de anarmonicidad.

Vibraciones con acoplamientos típicos de amida

Las bandas I y II, características de las amidas primarias (Capítulo III, originadas por acoplamiento entre las vibraciones de tensión $C=O$ y $C-N$, y de deformación $\delta(NH_2)$, han de encontrarse en la zona de 1.600 cm^{-1} . En los primeros trabajos sobre formamida únicamente se ha hecho referencia del acoplamiento entre $\nu(C=O)$ y $\nu(C-N)$, (54), pero no de $\delta(NH_2)$ con la primera de ellas.

En el espectro del líquido puro (Fig. 1), la banda I ha de ser la de gran intensidad a $1.680,8\text{ cm}^{-1}$, y la banda II, la que aparece junto a ella a $1.603,5\text{ cm}^{-1}$ de mucho menor intensidad. La primera no es apenas sensible a la sustitución del nitrógeno por ^{15}N , en tanto que la segunda presenta un desplazamiento de -10 cm^{-1} (Tabla II). Esto parece indicar que en el líquido la banda I se debe fundamentalmente a la vibración $\nu_4; \nu(C=O)a'$, que no se acopla apreciablemente con ninguna otra en la que pueda participar el átomo de nitrógeno. Esto no está de acuerdo con los cálculos que dan a esta banda una gran participación de $\nu(C-N)$ (25). En cuanto a la banda II, según lo dicho para la anterior, se ha de asignar casi exclusivamente a la vibración $\nu_5; \delta(NH_2)a'$, sin apreciable participación de ninguna otra, a lo cual se debe su elevado efecto de desplazamiento.

En el caso de la disolución de Cl_3CH , las bandas I y II se hallan a $1.710,5\text{ cm}^{-1}$ y $1.584,7\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Ambas son ahora sensibles a la sustitución siendo el desplazamiento de la I mayor que en el líquido puro, y el de la II menor. Esto se puede interpretar como si las dos vibraciones ν_4 y ν_5 estuvieran en disolución más acopladas que en el líquido puro con lo cual la banda I participa de $\delta(NH_2)$ y se desplaza más al hacer la sustitución isotópica, mientras que la banda II, al ganar en carácter $\nu(C=O)$ se desplaza menos que antes.

La tercera banda sensible de esta región, a $1.305,7\text{ cm}^{-1}$ en el líquido, y a 1.296 cm^{-1} en disolución de cloroformo, muestra la misma sensibilidad a la sustitución en ambos medios por lo que su naturaleza ha de ser la misma en los

casos. El hecho de que en el líquido la banda de $1.680,8 \text{ cm}^{-1}$ no muestra un desplazamiento apreciable, descarta la posibilidad de un acoplamiento entre las vibraciones $\nu_4; \nu(C=O)a'$ y la $\nu_7; \nu(C-N)a'$, por lo que la banda de $1.305,7 \text{ cm}^{-1}$ en el líquido (1.996 cm^{-1} en Cl_3CH), ha de corresponder a la vibración de tensión C-N pura. Esto es muy importante por cuanto que pone de manifiesto además, que las bandas I y II sólo están integradas por las vibraciones $\nu(C=O)$ y $\delta(\text{NH}_2)$, y no por la $\nu(C-N)$ aunque se haya afirmado la participación de esta en la banda I (25).

Otras vibraciones de deformación del grupo NH_2

La banda observada por nosotros en el líquido a 1.082 cm^{-1} , ha sido asignada a la vibración $\nu_8; r(\text{NH}_2)a'$ con participación poco importante de tensión C=O y C-N (25). Su desplazamiento de 8 cm^{-1} es análogo al de otras amidas primarias isotópicamente sustituidas por nitrógeno-15, (III B y III C), lo cual indica que es de la misma naturaleza que ellas, pero sin que pueda deducirse nada más.

Anteriormente se ha dado como vibración fundamental una banda muy débil a 1.190 cm^{-1} (54), que no hemos encontrado en nuestros espectros, por lo que creemos que podría ser el primer armónico de la banda de 595 cm^{-1} reseñada por tal trabajo (54).

Quedan por asignar las vibraciones $\nu_{11}; t(\text{NH}_2)a''$ y $\nu_{12}; w(\text{NH}_2)a''$ las cuales vamos a situar basándonos principalmente en lo deducido para compuestos análogos. (Ver los correspondientes apartados en III, B, C, D, E). La vibración $t(\text{NH}_2)$ la hemos encontrado en la zona de $800-700 \text{ cm}^{-1}$, por lo que la asignamos al hombro que aparece en el espectro del líquido a unos 750 cm^{-1} (Fig. 1) aunque no tenemos medidas exactas de frecuencias ni de efectos isotópicos. En cuanto a la vibración $w(\text{NH}_2)$, basados también en los efectos de sustitución isotópica en

otras amidas primarias (idem), ha de situarse entre $700-450\text{ cm}^{-1}$. A unos 550 cm^{-1} aparece una cierta inflexión que pudiera atribuirse a esta vibración, aunque también por el aspecto de la curva parece que haya una banda ancha y fuerte superpuesta a la de $598,8\text{ cm}^{-1}$, y que sería la $\nu_{12}^s; w(\text{NH}_2)a''$.

Vibraciones de esqueleto

La vibración de deformación de esqueleto $\nu_9^s; \delta(\text{OCN})a'$, ha sido asignada a la banda que aparece a $598,8\text{ cm}^{-1}$ en nuestros espectros de formamida líquida, sin participación apreciable de ninguna otra (25). La banda que hemos registrado en cloroformo a $577,5\text{ cm}^{-1}$ ha de ser sin duda asignada también a esta vibración.

El desplazamiento es mayor en disolución que en el líquido puro, posiblemente debido a que la asociación intermolecular es tan fuerte en este, que no deja vibrar el sistema OCN con igual amplitud que en disolución en donde predominan las moléculas no asociadas.

Vibraciones del grupo C-H

Las tres vibraciones $\nu_3^s; \nu(\text{C-H})a'$, $\nu_6^s; \nu(\text{C-H})a'$ y $\nu_{10}^s; \nu(\text{C-H})a''$ asignadas en formamida líquida a las frecuencias de 2.881 cm^{-1} , $1.391,1\text{ cm}^{-1}$ y 1.050 cm^{-1} respectivamente (54), son totalmente insensibles al nitrógeno-15. En cloroformo hemos registrado la ν_6 a $1.393,2\text{ cm}^{-1}$ también sin ningún efecto isotópico. Esto indica que las tres vibraciones se mantienen sin acoplarse con ninguna otra en que participe el átomo de nitrógeno, y confirma su asignación a vibraciones de C-H exentas de efecto isotópico.

Sin embargo es interesante destacar que la vibración ν_6 , se ha supuesto acoplada con las de tensión C-N y deformación de OCN (25), lo cual no parece ser exacto, ya que no se ha apreciado sensibilidad ninguna a la sustitución ni en el líquido puro, ni en la formamida disuelta en cloroformo.

4. Aplicación de la regla isotópica del producto

Para aplicar la regla del producto de Teller-Redlich, e igualmente que para hacer las asignaciones precedentes, aceptamos para la formamida líquida una estructura geométrica totalmente plana perteneciente al grupo puntual de simetría C_s . Como dimensiones moleculares emplearemos las siguientes, que son las calculadas para la molécula plana en estado sólido (59):

C=O	1,243 Å	HNH	118,98°
C-N	1,343 Å	NCO	123,58°
N-H	0,995 Å	NCH	102,9°

la distancia C-H = 1,102 Å, la tomamos de la molécula gaseosa (60).

Utilizando, la orientación de ejes de la Figura 6, encontramos el centro de masas de la molécula normal en la posición $(x_o; y_o; z_o) = (0, 158; -0,420; 0,000)$ Å, y el de la molécula isotópica en la posición $(x_o^i; y_o^i; z_o^i) = (0,183; -0,418; 0,000)$ Å. Los momentos de inercia necesarios referidos al centro de masas mediante el teorema de Steiner, son:

$$I_z = 48,32 \text{ u.a.m } \text{Å}^2 \quad \text{y} \quad I_z^i = 49,74 \text{ u.a.m } \text{Å}^2$$

La fórmula de Teller-Redlich para el tipo de simetría A' queda en la forma: (ref 32, pág 232):

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\left(\frac{14^2}{15^2}\right) \cdot \left(\frac{46^2}{45^2}\right) \cdot \left(\frac{49,74}{48,32}\right)} = 0,968$$

donde se ha hecho $m = 14$, y $m^i = 15$ como masas nucleares de los isótopos de nitrógeno que intervienen, $M = 45$, y $M^i = 46$ como masas de la molécula normal e isotópica, e $I_z = 48,32$, $I_z^i = 49,74$ según se ha calculado más arriba.

Para este tipo de simetría A' tenemos los datos experimentales de las 9 vibraciones que pertenecen a él, medidos en disolución de cloroformo, excepto la frecuencia 1.082 cm^{-1} , que sólo se ha registrado en el líquido puro, lo cual da en total un valor experimental de:

$$\prod (\nu^i/\nu) = \frac{(3515)(3400)(1707,5)(1578)(1289)(1074)(574,5)}{(3525)(340)(1710,5)(1584,7)(1296)(1082)(577,5)} = 0,972$$

valor que comparado con el teórico de 0,968, muestra una gran concordancia.

Para el tipo de simetría A" no es posible calcular el producto experimental ya que las vibraciones ν_{11} ; $t(\text{NH}_2)a''$ y ν_{12} ; $w(\text{NH}_2)a''$ no aparecen con la suficiente resolución como para poder medir su frecuencia y desplazamiento isotópico.

La conformidad del valor experimental con el teórico en el tipo A' constituye una prueba más en favor de la estructura plana de la molécula de formamida en estado líquido que unir a las ya existentes (25). La desviación tiene el sentido esperado, ya que los desplazamientos reales son menores que los calculados para un modelo armónico y por lo tanto

$$\prod (\nu^i/\nu) - \prod (w^i/w) \geq 0,000$$

$$0,972 - 0,968 = + 0,004$$

No obstante estos datos no son concluyentes porque faltan los correspondientes al tipo de simetría A".

III. B Acetamida ^{14}N y ^{15}N

1. Antecedentes

La molécula de acetamida tanto en forma neutra como en forma aniónica y catiónica, ha sido, objeto de numerosos estudios por espectroscopía Raman e infrarroja.

El espectro Raman de la acetamida fundida y cristalizada fue obtenido primeramente por Ananthakrishnan (61) y por Reitz y Wagner (62). Este último autor ya acepta aunque sólo como hipótesis de trabajo, una estructura plana de la molécula de acetamida admitiendo la resonancia entre las formas A y B para el monómero:



También supone la formación de polímeros por puentes de hidrógeno entre las moléculas sencillas.

Kahovec y Knollmüller (63), obtuvieron el espectro Raman de acetamida, de su clorhidrato, sales de Na, Hg, Pb y de compuestos de inclusión tales como $\text{BrNa} \cdot 2 \text{ Ac}$; $\text{INa} \cdot 2 \text{ Ac}$; $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 4 \text{ Ac}$; $\text{IK} \cdot 6 \text{ Ac}$; y $\text{Br}_2\text{Mg} \cdot 6 \text{ Ac}$, obtenidos por cristalización conjunta. Estos autores hacen resaltar que en estos compuestos aparecen cuatro rayas debidas a tensión N-H en los de tipo $\text{X} \cdot 2 \text{ Ac}$ y dos en todos los demás. En la acetamida fundida aparecen dos solamente, y tres en la cristalizada en la que esta tercera raya, más débil, se encuentra situada entre las dos fuertes que también aparecen en el fundido. Las asignaciones de este trabajo pueden verse en la Tabla IV, con los datos de frecuencias de (62).

Davies y Hallam (9), investigaron el espectro infrarrojo de la acetamida principalmente en relación con las asociaciones intermoleculares. Por medio de medidas crioscópicas y ebulloscópicas dedujeron que la acetamida se asociaba en disolución de cloroformo dando preferentemente formas trímeras. En este medio, en disoluciones diluidas, sólo aparecen dos bandas fuertes a 3.530 cm^{-1} y 3.415 cm^{-1} que asignaron a las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ respectivamente de las moléculas no asociadas. A medida que la concentración aumentaba, aparecían nuevas bandas a las frecuencias de 3.498 cm^{-1} , 3.345 cm^{-1} y 3.182 cm^{-1} cuya intensidad aumenta a medida que aumenta la concentración mucho más rápidamente que la de las dos primeras. Como tentativa asignaron la banda de 3.498 cm^{-1} a la vibración de tensión asimétrica de NH_2 en las moléculas asociadas como trímeros. Asimismo observaron el desdoblamiento de la banda de $1.714\text{--}1.695\text{ cm}^{-1}$, asignando ambos picos respectivamente a la vibración de tensión C=O en el monómero y en el trímero.

Spinner (64), ha estudiado el espectro Raman e infrarrojo de la acetamida, y de su clorhidrato 1:1, deduciendo como consecuencia que las vibraciones de tensión C-C' y C-N se encuentran acopladas en dicha molécula dando lugar a dos vibraciones resultantes: tensión asimétrica C'CN y tensión simétrica C'CN respectivamente. Sus asignaciones pueden verse en la Tabla IV. Se observa en este como en anteriores trabajos la falta de asignaciones para las vibraciones de deformación del grupo -NH_2 .

Más recientemente, Kutzelnigg y Mecke (65), han realizado una detallada investigación sobre acetamida neutra, en vapor, disolución y en dos formas cristalinas trigonal y rómbica, así como de sus sales catiónicas y aniónicas, y de dos complejos metálicos. En este trabajo se resumen también las conclusiones de los estudios de Raskin y Setschkarew (66) sobre el espectro Raman de la acetamida sólida. Ambas asignaciones se encuentran en la Tabla IV. Mecke supone que

la vibración de deformación de esqueleto fuera del plano aparece reunida en una sola banda a 582 cm^{-1} con la deformación en el plano Δ_s , si bien Raskin ha podido resolverlas midiendo dos frecuencias a 588 cm^{-1} y 580 cm^{-1} respectivamente. Este autor también resuelve en dos la banda originada por la deformación en el plano Δ_{as} . Las vibraciones de deformación del grupo -NH_2 , se asignan análogamente a las de compuestos similares (16 y 17), si bien no se especifican las vibraciones fuera del plano $t(\text{NH}_2)$ y $w(\text{NH}_2)$.

Suzuki (26), ha realizado el cálculo teórico de las constantes de fuerza, usando una función potencial del tipo Urey-Bradley, así como la distribución de la energía potencial de las vibraciones normales entre las coordenadas de simetría empleadas. Unicamente se han hecho estos cálculos para las vibraciones de tipo A' , suponiendo que la molécula pertenece al grupo puntual de simetría C_s y que el radical metilo tiene un átomo de hidrógeno en el plano del resto de la molécula. Sus principales asignaciones se encuentran en la Tabla IV. De las vibraciones fuera del plano sólo se sugiere la asignación de las de deformación de NH_2 , a una banda de alrededor de 700 cm^{-1} en la que ambas se suponen solapadas.

En todos estos trabajos se observa la falta de asignaciones seguras para las vibraciones de deformación de NH_2 fuera del plano y para las deformaciones del radical metilo $r(\text{CH}_3)$. Tampoco se ha hecho nada en el sentido de correlacionar el espectro originado por las vibraciones del -CH_3 de acetamida con las posibles orientaciones de este con respecto al plano de los átomos C'CN O y la isomería rotacional a la que pudiera dar lugar.

La estructura geométrica de la molécula de acetamida fue determinada primeramente por Senti y Harker (67) por difracción de rayos X en el sólido trigonal, encontrando una estructura formada por moléculas planas asociadas formando anillos de 6 moléculas. En cada celdilla unidad hay 18 moléculas CH_3CONH_2 .

Kimura y Aoki (68), han determinado las dimensiones de la molécula gaseosa por difracción de electrones, encontrando también que los átomos C'CON se encuentran en un mismo plano pero que con respecto al sólido cristalino, el enlace C=O es ahora más corto, y el enlace C-N más largo. La posición de los átomos de hidrógeno del NH_2 , no ha sido expresamente determinada. Sin embargo hay razones para pensar que al menos en el sólido son coplanares con el resto de la molécula, por ejemplo los estudios de Corey y col. (1-4) sobre proteínas que han demostrado la coplanaridad de los sustituyentes en el nitrógeno, con los átomos CON, y el trabajo de Kurland y Wilson (59) que ha probado que los hidrógenos de la formamida en el sólido son coplanares con los átomos CON. Otra prueba a favor de la concordancia de las frecuencias experimentales con las teóricas calculadas a partir de un modelo que supone plano al grupo $-\text{CONH}_2$ (26).

Como objetivo de nuestro estudio al igual que en la molécula de formamida, tenemos la posible comprobación de las asignaciones dadas por Suzuki (26) para las bandas de absorción características de amida primaria, así como para las bandas particulares de esta molécula. Además existen varias vibraciones, especialmente de deformación de NH_2 fuera del plano y $\nu(\text{CH})_3$ cuya asignación puede hacerse basándose en los efectos de sustitución isotópica por nitrógeno-15, ya que los datos bibliográficos expuestos no especifican claramente tales asignaciones.

Por otra parte intentaremos encontrar alguna prueba a favor o en contra de la posición de los átomos de hidrógeno del NH_2 en el plano OCN, basados en la aplicación de la regla isotópica del producto. Además y necesariamente para decidir sobre la simetría de la molécula, es preciso confirmar en lo posible la orientación del radical metilo respecto al resto de la molécula, la cual ha sido orientada de tal forma que uno de tales hidrógenos se encuentra en el plano C'CON (26).

Para ello, se han obtenido y medido los espectros de absorción infrarroja de acetamida patrón ^{14}N , y de acetamida sintetizada con un contenido isotópico del 95 % en nitrógeno-15, empleando el instrumental y métodos de medida descritos en el Capítulo II.

2. Resultados experimentales

Los espectros de los compuestos sólidos han sido obtenidos en pastillas de BrK en todo el rango espectral de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Fig 9). En general se ha observado la necesidad de preparar pastillas en las que la muestra presente tamaño de grano muy fino, que se consigue pulverizando la acetamida en el mortero de ágata tanto como sea posible, y agregando el BrK en pequeñas porciones para mejorar la dispersión en él de la muestra. Las pastillas así preparadas presentan en el espectro desdoblamientos, que no se observan en las obtenidas por tamizado conjunto de la acetamida con el bromuro potásico. Se resuelven de esta manera hasta tres picos débiles situados entre las dos bandas fuertes de $3.374,2\text{ cm}^{-1}$ y 3.190 cm^{-1} , así como los de 2.958 cm^{-1} y 2.850 cm^{-1} que aparecían enmascarados en pastillas más deficientes. Por la importancia de esta zona, se han registrado los espectros de 6 pastillas para confirmar estas bandas débiles.

Los tres componentes de la banda $(1.690-1.676-1.664)\text{ cm}^{-1}$, se pueden observar bien incluso, en muestras poco reducidas en el mortero, separándose mejor los dos primeros componentes cuando el pulverizado es más insistente. El doblete de $(1.356,7-1.350,1)\text{ cm}^{-1}$ sólo puede observarse y ser medido en las muestras de grano fino ya que en las otras aparece sólo un máximo de absorción situado a $1.351,5\text{ cm}^{-1}$. En la zona de $800-400\text{ cm}^{-1}$, las diferencias son muy notables entre las pastillas distintamente preparadas.

La banda de 795 cm^{-1} no sufre modificación apreciable como tampoco la de $702,5\text{ cm}^{-1}$. En las muestras muy finas se observan dos hombros que no se observan en las otras, a las frecuencias de $624,7\text{ cm}^{-1}$ y 591 cm^{-1} . La diferencia mayor estriba en las bandas de menor frecuencia $(583,1-570,5)\text{ cm}^{-1}$ y $(465,9-456,2)\text{ cm}^{-1}$, las cuales en pastillas groseramente preparadas, sólo daban en ambos casos la componente de mayor frecuencia. Se ha podido medir el desplazamiento isotópico de ambos dobletes.

Se han registrado también los espectros de acetamida en Nujol, cubriendo las zonas de absorción de este compuesto, mediante perclorobutadieno. Todas las muestras así preparadas mostraban una gran capacidad de dispersión de la radiación dando espectros de muy inferior calidad a los obtenidos en pastilla de bromuro potásico. En general la gráfica obtenida por esta técnica confirma los fenómenos observados en pastilla. Hay que destacar que no se han obtenido indicios de los hombros de $624,7\text{ cm}^{-1}$ y 591 cm^{-1} , pero si que se observa una débil estructura de doblete de las bandas de $583,1\text{ cm}^{-1}$ y $465,9\text{ cm}^{-1}$.

En disolución de cloroformo se ha registrado la zona de $3.600-3.100\text{ cm}^{-1}$ con una concentración aproximadamente $0,5\text{ M}$ usando células de $0,1\text{ mm}$ de espesor, observándose el espectro característico de las amidas primarias en esta zona (8), con solo dos bandas débiles por debajo de la de $3.414,7\text{ cm}^{-1}$ (Fig 10). La zona de $1.800-1.250\text{ cm}^{-1}$, se ha obtenido con una concentración aproximadamente $0,1\text{ M}$, también con células de $0,1\text{ milímetros}$ de espesor (Fig 13), pudiéndose medir perfectamente las frecuencias de los dos componentes de la banda $(1.704-1.676,3)\text{ cm}^{-1}$ y sus efectos isotópicos, así como los de las tres bandas de intensidad media que se encuentran a menor frecuencia que las anteriores. Aparece un hombro a unos 1.410 cm^{-1} que no llega a resolverse claramente, por lo que no se puede medir bien su posición ni su desplazamiento isotópico si lo hubiera.

La solubilidad de la acetamida en tetracloruro de carbono y en sulfuro de carbono, es muy pequeña, por lo que en ambos casos se han utilizado disoluciones saturadas a la temperatura de 20 °C, preparadas agitando el sólido con el disolvente y dejándolo reposar durante varios días. En disolución de Cl_4C hemos registrado la zona de $4.000\text{--}2.500\text{ cm}^{-1}$ con células de 5 mm de espesor, condiciones en las que el disolvente es transparente (Fig. 12). En esta región se han podido medir frecuencias y desplazamientos de las tres bandas típicas a $3.540,5\text{ cm}^{-1}$, $3.503,5\text{ cm}^{-1}$ y $3.422,2\text{ cm}^{-1}$ así como los de las dos situadas por debajo de 3.000 cm^{-1} y del pico más débil que aparece a 2.955 cm^{-1} . Entre 3.300 cm^{-1} y 3.000 cm^{-1} hay algunos indicios de bandas de absorción pero demasiado poco definidas para realizar medidas sobre ellas.

La región de 1.600 cm^{-1} puede verse en la Figura 13, en la que se indica una zona de absorción del disolvente. El registro está hecho con disolución saturada utilizando células de 1 mm de espesor.

Con disolución saturada de acetamida en S_2C hemos obtenido el espectro infrarrojo en la región de $4.000\text{--}2.800\text{ cm}^{-1}$, usando células de 5 mm de espesor. El registro es idéntico al de la Figura 12. Destacamos en la Figura 14 la zona de $3.000\text{--}2.800\text{ cm}^{-1}$ para apreciar el doblete de $(2.950\text{--}2.920)\text{ cm}^{-1}$, que también aparece en la disolución en Cl_4C , y cuyo interés pondremos de manifiesto en la discusión posterior.

Los resultados de las medidas de frecuencias y de los desplazamientos isotópicos están reunidos en la Tabla V.

TABLA IV. Principales asignaciones de las vibraciones normales de acetamida

Kahovec y Knollmueller (63) (Ra fundido)	E. Spinner (64) (IR en BrK)	Raskin (66) (Ra crist.trig)	Kutzelnigg y Mecke (65) (IR crist.trig)
3.355 cm^{-1} (1/2) $\nu(\text{NH}_2)$	3.336 cm^{-1} $\nu(\text{N-H})\text{asoc}$	3.360 cm^{-1} (8) $\nu(\text{NH}_2)$	3.330 cm^{-1} $\nu(\text{NH}_2)$
3.205 (1/2) $\nu(\text{NH}_2)$	3.179 $\nu(\text{N-H})\text{asoc}$	3.150 (8) $\nu(\text{NH}_2)$	3.160 $\nu(\text{NH}_2)$
2.998 (2) $\nu(\text{CH}_3)$	2.932 $\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	2.932 (10) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2.930 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2.933 (6) $\nu(\text{CH}_3)$	2.815 $\nu_{\text{s}}(\text{CH})$	2.932 (10d) $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2.815 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1.660 (3b) w	1.684 } 1.641 } $\nu(\text{C=O})$	1.690 (1) } 1.650 (2) } w	1.681 } 1.678 } w 1.653 }
1.615 (2b) $\delta(\text{NH}_2)?$	1.595 $\delta(\text{NH}_2)$	1.590 (3d) $\delta(\text{NH}_2)$	1.610 $\delta(\text{NH}_2)$
1.422 (1/2) $\delta(\text{CH}_3)$	1.461 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1.461 (1) $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1.458 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1.389 (3b) w	1.402 $\nu_{\text{as}}(\text{CCN})?$	1.405 (6d) w	1.399 w
1.346 (3b) $\delta(\text{CH}_3)$	1.355 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1.385 (?) $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1.362 } 1.357 } $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1.120 (3b) $\gamma(\text{NH}_2)$	1.150 w(NH_2) ó r(NH_2)	1.150 (10) r(NH_2)	1.152 r(NH_2)
1.000 (1/2) $\gamma(\text{NH}_2)$	1.045 — 1.004 —	1.010 (0) } 1.001 (1) } r(CH_3)	1.047 $\gamma(\text{CH}_3)$ 1.005 r(CH_3)
861 (7b) w	874 $\nu_{\text{s}}(\text{CCN})$	877 (6) } 875 (8) } w s	878 w s
568 (3) w	798 — 715 —	793 (0) $\gamma(\text{NH}_2)$ 588 (1) γ 580 (8) Δ_{s}	800 $\gamma(\text{NH}_2)$ 700 $\gamma(\text{NH}_2)$ 582 γ y Δ_{s}
446 (3) w		464 (4) Δ_{as} 455 (3) Δ_{as}	465 Δ_{as}

TABLA IV. Principales asignaciones de las vibraciones normales de acetamida (Continuación)

I. Suzuki (26) (IR mull)		Presente trabajo (IR en BrK)	
		3.374 cm^{-1}	$\nu_1, \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)\text{a}'$
		3.190	$\nu_2, \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)\text{a}'$
		2.958	$\nu_3, \nu'(\text{CH}_3)\text{a}'$
		2.935	$\nu_{13}, \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{a}''$
		2.850	$\nu, \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{a}'$
		2.815	1.676 + 1.148, 7
1.676 cm^{-1}	$\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{C-N})$	1.690	Banda I
		1.676	
		1.664	
1.632	$\nu(\text{C=O}) + \delta(\text{NH}_2)$	1.606	Banda II
1.457	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1.456, 3	
1.404	$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C'-C}) + \nu(\text{NH}_2)$	1.399, 4	
1.360	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) + \nu(\text{C'-C})$	1.356, 7	$\nu_7, \delta'(\text{CH}_3)\text{a}' + \nu_{16}, \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{a}''$
		1.350, 1	
1.152	$\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{NH}_2)$	1.148, 7	
1.005	$\nu(\text{CH}_3)$	1.047, 3	$\nu_{10}, \nu(\text{NH}_2)\text{a}'$
874	$\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C'-C})$	1.004, 8	$\nu_{17}, \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{a}''$
		873, 3	$\nu_{11}, \nu(\text{CH}_3)\text{a}'$
		796	$\nu_{12}, \nu(\text{C'CN})\text{a}'$
		702, 5	$\nu_{18}, \nu(\text{NH}_2)\text{a}''$
581	$\delta(\text{NCO})$	583, 1	$\nu_{19}, \nu(\text{NH}_2)\text{a}''$
		570, 5	$\nu_{21}, \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{a}'$
464	$\nu(\text{C'-C})$	465, 9	$\nu_{13}, \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{a}'$
		456, 2	$\nu_{14}, \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{a}''$

TABLA V. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de la bandas IR de acetamida

Pastillas de BrK				Disolución en Cl ₃ CH				Disolución en Cl ₄ C			
ν	$\Delta \nu$	ϵ	$\frac{14}{N}/\frac{15}{N}$	$\frac{14}{N}$	$\frac{15}{N}$	$\Delta \nu$	ϵ	$\frac{14}{N}$	$\frac{15}{N}$	$\Delta \nu$	ϵ
cm^{-1}				cm^{-1}				cm^{-1}			
3.374,2	-13,5	+0,5	1,0040	3.532,3	-10,2	+0,5	1,0029	3.540,5	-10,5	+0,5	1,0029
3.327,2	-12,2	+1,0	1,0037	3.501,5	-8,9	+0,5	1,0025	3.504,3	-9,3	+0,5	1,0026
3.300,0	-6,5	+0,5	1,0020	3.414,7	-4,8	+0,5	1,0013	3.422,2	-5	+0,5	1,0014
3.245	-4,3	+0,5	1,0013	3.353	-8	+0,5	1,0025				
3.190	-7,6	+0,5	1,0024	3.193	-13	+1	1,0040				
2.958	0	+0,5	1,0000					2.955	0	+0,5	1,0000
2.935	0	+0,5	1,0000					2.925	0	+0,5	1,0000
2.850	0	+5	1,0000					2.853	0	+0,5	1,0000
2.815	-10,5	+0,5	1,0035								
1.690	-4	+0,1	1,0024	1.704	-4,7	+0,1	1,0027	1.715	-3	+0,1	1,0017
1.676	-3,8	+0,1	1,0023								
1.664	-4	+0,1	1,0024	1.676,3	-5	+0,1	1,0030	1.690	-3	+0,1	1,0017
1.606	-4,6	+0,1	1,0029	1.595,8	-7,5	+0,1	1,0047				
1.456,3	-7	+0,5	1,0048	1.440 ?							
1.399,4	-4,8	+0,5	1,0034	1.410 ?							
1.356,7	0	+0,5	1,0000	1.380,6	-3	+0,1	1,0029	1.370	-1,5	+0,2	1,0011
1.350,1	0	+0,1	1,0000								
				1.339	-3,6	+0,1	1,0027	1.323	-4	+0,2	1,0030
1.148,7	-6,2	+0,1	1,0054								
				1.118	-6,8	+0,1	1,0060				

TABLA V. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de acetamida (Cont.)

Pastillas de Brk				Disolución en Cl ₃ CH				Disolución en S ₂ C			
$\bar{\nu}$ N cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$	ξ	$\frac{^{14}\text{N}}{^{15}\text{N}}$	$\bar{\nu}$ N cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$	ξ	$\frac{^{14}\text{N}}{^{15}\text{N}}$	$\bar{\nu}$ N cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$	ξ	$\frac{^{14}\text{N}}{^{15}\text{N}}$
1.047,3	0	$\pm 0,1$	1,0000					3.532,5	-10,2	$\pm 0,5$	1,0029
1.004,8	- 2,8	$\pm 0,1$	1,0028					3.501,6	- 9,6	$\pm 0,5$	1,0027
873,3	- 5,6	$\pm 0,1$	1,0060					3.414,5	- 5	$\pm 0,5$	1,0014
795	0	± 1	1,0000					2.950	0	$\pm 0,5$	1,0000
702,5	- 1,5	$\pm 0,5$	1,0021					2.920	0	$\pm 0,5$	1,0000
624,7	0	± 1	1,0000					2.850	0	$\pm 0,5$	1,0000
591	0	± 1	1,0000								
583,1	- 5,1	$\pm 0,1$	1,0088								
570,5	- 2,4	$\pm 0,1$	1,0042	554	- 2,5	$\pm 0,1$	1,0044				
465,9	- 4	$\pm 0,1$	1,0085								
456,2	- 3,7	$\pm 0,1$	1,0080								

3. Discusión de los resultados

La estructura plana del sistema $C'-CONH_2$ parece estar decidida al menos en el sólido (III. B 1). Se ha supuesto que la orientación del radical CH_3 respecto a dicho plano es tal, que uno de sus hidrógenos se encuentra en él, obteniéndose concordancia entre las frecuencias experimentales y las teóricas calculadas a partir de ese modelo geométrico (26). Aceptamos en principio esta orientación como más probable, pero procuraremos tener en cuenta también las otras posibilidades.

Las posibles conformaciones del grupo metilo con respecto al plano formado por los átomos $C'-CONH_2$ pueden verse en la Figura 15. La simetría de las vibraciones de acetamida y la asignación de las fundamentales son distintas en cada caso. Si la molécula tiene la geometría de la Fig. 15, I pertenece al grupo puntual de simetría C_1 no habiendo ningún elemento de simetría. Aparecerían $3N - 6 = 21$ vibraciones de clase A, que es la única existente, activas tanto en Raman como en infrarrojo.

Con la geometría de la Fig. 15 II, la molécula tiene un plano de simetría que contiene a uno de los hidrógenos del CH_3 y pertenece al grupo puntual de simetría C_s cuyas características, número de vibraciones y actividad, se resumen en la Tabla III según la nomenclatura de Herzberg (32) (Ver III. A 3). La orientación de los ejes se representa en la Figura 16. Las series de núcleos equivalentes son $m_o = 7$ en el plano xy, y $m = 1$ fuera del mismo, por lo que las $3N - 6 = 21$ vibraciones fundamentales se distribuyen como $14 A' + 7 A''$.

Para clasificar las vibraciones normales del CH_3 dentro de estos dos únicos tipos de simetría, consideraremos primeramente el conjunto $C'-CH_3$ como perteneciente al grupo puntual de simetría C_{3v} , que al entrar a formar parte de la molécula de acetamida ve reducida su simetría hasta C_s , permutándose

los elementos de simetría en la forma $\sigma(v) \rightarrow \sigma(xy)$. Las características del grupo C_{3v} , número de vibraciones y actividad de las mismas, pueden verse en la Tabla VI, también de acuerdo con la nomenclatura de Herzberg (32).

El grupo $C'CH_3$, (Fig. 17) tiene $m_o = 2$ series de núcleos equivalentes en el eje ternario, y $m_v = 1$ en los planos coaxiales por lo que tiene 3 vibraciones de tipo A_1 y 3 parejas de vibraciones degeneradas de tipo E. Respectivamente son $\nu_s(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, $\nu(C'-C)$ de tipo A_1 y $\nu_{as}(CH_3)$, $\delta_{as}(CH_3)$, $r(CH_3)$ de tipo E.

TABLA VI. Caracteres de simetría del grupo C_{3v}

C_{3v}	I	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	Vibraciones no genuinas	Vibraciones genuinas	Actividad
A_1	+1	+1	+1	T_z	$3m + 2m_v + m_o - 1$	IR y Ra
A_2	+1	+1	-1	R_z	$3m - m_v - 1$	
E	+1	-1	0	R_x, R_y, T_x, T_y	$6m + 3m_v + m_o - 2$	IR y Ra

Al ser considerado dentro de la molécula de acetamida el plano $\sigma_v(xz)$ pasa a ser el $\sigma(xy)$ (Fig. 15 II) y las vibraciones se distribuyen según la siguiente tabla: (Ref 32, pág. 237).

C_{3v}	A_1	A_2	E
C_s	A'	A''	$A' + A''$

Es decir, cada pareja de tipo E da lugar a una vibración A' y a otra A'' . Según esto podemos clasificar las vibraciones normales de la acetamida tal como se ven en la Figura 18, representadas de forma aproximada.

El espectro infrarrojo dependerá de cual sea la conformación de la molécula, especialmente las bandas de absorción originadas por el radical metilo. Esto podrá verse principalmente en estado sólido en el que se supone que sólo cristaliza la molécula en una de las conformaciones posibles, tanto que en disolución es posible que pueda existir más de un isómero rotacional aunque haya predominio de uno que puede ser, o no, el que existe en la red cristalina (Ref 69, pág 298).

Zona de 3.000 cm^{-1}

En esta región se encuentran las bandas debidas a vibraciones de tensión N-H y C-H, así como algún armónico de la zona de 1.600 cm^{-1} .

Las dos vibraciones ν_1 ; $\nu_{as}(\text{NH}_2)a'$ y ν_2 ; $\nu_s(\text{NH}_2)a'$ de la acetamida sólida, han sido asignadas anteriormente a las dos bandas más fuertes del espectro infrarrojo en esta zona (Fig. 9), situadas a $3.374,2\text{ cm}^{-1}$ y 3.190 cm^{-1} respectivamente. El efecto isotópico mostrado por ellas es mayor para la ν_1 que para la ν_2 , fenómeno común tanto en sólido como en disolución a las amidas primarias sustituidas por nitrógeno-15 (III. A 3 y III. C 3). El valor de la relación $\Delta \nu_{as}(\text{NH}_2) / \Delta \nu_s(\text{NH}_2)$ en los espectros obtenidos en pastillas de BrK es:

$$\frac{13,5}{7,6} = 1,80$$

para estas dos bandas, algo inferior a 2, lo cual confirma estas asignaciones de las vibraciones de tensión N-H, ya que los picos a $3.327,2\text{ cm}^{-1}$, 3.300 cm^{-1} y 3.245 cm^{-1} además de ser más débiles darían un valor para esta relación superior a 2 (tomando siempre $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ a $3.374,2\text{ cm}^{-1}$) que es el límite alcanzado en disolución y que no nos parece probable que se alcance en estado sólido.

Estos picos sobrantes serán debidos, por lo tanto, a combinaciones o armónicos de la zona de 1.600 cm^{-1} reforzados en su intensidad por resonancia

Fermi con las vibraciones fundamentales de tensión N-H, lo mismo que en el caso de otros compuestos análogos (14-18). Sin embargo la asignación de los mismos no es segura porque a causa de la resonancia se encuentran desplazados de sus posiciones originales y no es factible correlacionarlos con los componentes fundamentales.

En disolución de Cl_3CH 0,5 M (Fig. 10), los efectos isotópicos observados son mayores para las dos primeras bandas que para la segunda (ver Tabla V). Los estudios sobre asociación de amidas en disolución (7-9), han hecho asignar las vibraciones $\nu_1; \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)\text{a}'$ y $\nu_2; \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)\text{a}'$ de las moléculas no asociadas respectivamente a las bandas situadas a $3.532,2 \text{ cm}^{-1}$ y $3.414,7 \text{ cm}^{-1}$ de las que la primera se muestra más sensible a la sustitución por ^{15}N que la segunda. Para estas dos bandas tenemos un valor de la relación $\Delta \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) / \Delta \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ en disolución igual a

$$\frac{10,2}{4,8} = 2,12$$

La banda a $3.501,5 \text{ cm}^{-1}$ ha sido asignada a la vibración ν_1 de las moléculas de acetamida asociadas en forma de trímero (9). La sensibilidad de ella es menor que la que tiene en la molécula libre (Tabla V), tal como era de esperar, ya que debido a la asociación las amplitudes de vibración serán menores y también los desplazamientos que vienen expresados por: (III. A 3)

$$\Delta \bar{\nu} = a.S^2$$

Las dos bandas a 3.353 cm^{-1} y 3.193 cm^{-1} son de asignación dudosa. No parecen que sean debidas a vibraciones fundamentales de tensión N-H asociadas porque los efectos isotópicos son muy elevados para ello, comparados con los de las moléculas libres. Existen sugerencias hechas en los estudios de asociación sobre formamida (10), que hay acoplamiento de una vibración de menos de 100 cm^{-1} originada por la asociación intermolecular pero no hay datos análogos en este caso.

apareciendo éstas últimas juntas en el espectro. En total hay dos bandas debidas a tensiones C-H. Pero al unirse el CH_3 a un grupo anisótropo con simetría inferior a C_{3v} se destruye la degeneración y tienen que aparecer tres bandas de absorción en la zona de 3.000 cm^{-1} debidas a tensiones C-H. Las frecuencias e intensidades relativas de estas bandas dependen de la orientación del radical metilo con respecto al grupo al que está unido, es decir varían de un isómero rotacional a otro, que generalmente son de distinta simetría. Se ha podido en algunos casos, como acetona (70), averiguar la orientación de los CH_3 a partir de los espectros Raman e infrarrojo, y establecer correlaciones entre la orientación de los metilos y su espectro en algunos hidrocarburos metilados (71).

En nuestro caso las tres bandas en pastilla de BrK (Fig. 11), no sensibles a la sustitución, a 2.958 cm^{-1} , 2.935 cm^{-1} y 2.850 cm^{-1} han de corresponder respectivamente, las dos primeras a las dos vibraciones de tensión asimétrica una vez eliminada la degeneración entre ellas, y la tercera a la vibración de tensión simétrica $\nu_4; \nu_s(\text{CH}_3)a'$. La asignación de las dos primeras $\nu_3; \nu_s'(\text{CH}_3)a'$ y $\nu_{15}; \nu_{as}(\text{CH}_3)a''$, es bastante problemática. Se ha establecido un criterio (71), para saber en qué orden aparecen en los espectros según la posición de los enlaces C-H respecto a los enlaces π adyacentes al CH_3 . Cuando uno de los enlaces C-H se encuentra en el plano de los enlaces π , es la $\nu_s'(\text{CH}_3)$ la que aparece a mayor frecuencia, en tanto que cuando uno de los enlaces C-H se oriente normalmente al plano de los enlaces π , es la $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ la que aparece a mayor frecuencia. Para la acetamida es el caso respectivamente de las estructuras representadas en la Figura 15 por II y I.

Para hacer las asignaciones habría que conocer cuál de ellas se da efectivamente en la malla cristalina de la acetamida. Según las intensidades relativas parece que la estructura II es más probable que la I (Fig. 15), ya que la tercera banda debida a $\nu_4; \nu_s(\text{CH}_3)a'$ sería más intensa que las otras dos si se

diera la estructura I (71). Esta suposición está además apoyada por el trabajo de Suzuki (26), que parte de una estructura de este tipo; no obstante, tendrá que ser corroborada más adelante con los datos de las vibraciones de deformación del CH_3 .

La banda de 2.815 cm^{-1} es sensible a la sustitución por nitrógeno-15 y su asignación parece ser aceptable como

$$2.815 \text{ cm}^{-1} = 1.676 \text{ cm}^{-1} + 1.148,7 \text{ cm}^{-1}$$

combinación que da un valor para el desplazamiento igual al que muestra la banda de 2.815 cm^{-1} (Ver Tabla V).

En disolución tanto de Cl_4C como de S_2C (Figs. 12 y 14) la situación es idéntica, encontrándose los mismos picos a frecuencias casi iguales a las del sólido con las mismas intensidades relativas de donde se deduce que el isómero predominante en disolución a temperatura normal de operación es el mismo que se encuentra en la red cristalina.

Vibraciones con acoplamientos típicos de amida

Las bandas I y II de amida primera (Capítulo III, 1) se han de encontrar en la zona de 1.600 cm^{-1} , y en ellas han de participar fundamentalmente las vibraciones $\nu_5; \nu(\text{C=O})a'$ y $\nu_6; \delta(\text{NH}_2)a'$, ya que la participación de la vibración de tensión C-N en la banda I, según vimos en (III. A 3) es bastante menos importante de lo admitido teóricamente.

En el espectro del sólido (Fig. 9), la banda con tres componentes $(1.690-1.676-1.664) \text{ cm}^{-1}$, muestra un efecto isotópico idéntico para cada uno de ellos (Tabla V), lo cual parece indicar que no se trata de tres bandas distintas sino de una sola que muestra desdoblamiento. Este fenómeno pudo ser debido a un efecto de correlación de campo en la celdilla unidad de la acetamida trigonal,

que está constituida por (67), tres anillos de seis moléculas de acetamida cada uno (Ref 72, pág 201). La magnitud del desplazamiento isotópico que ostentan los componentes de esta banda indica que ha de haber una fuerte participación de una vibración en la que intervenga el átomo de nitrógeno, la cual según los cálculos de distribución de energía (26), puede ser la $\nu(\text{C-N})$ ó $\delta(\text{NH}_2)$, aunque la participación de la primera de ellas parece menos probable de lo calculado, según indicamos más arriba.

La banda que aparece a 1.606 cm^{-1} , anteriormente asignada a la deformación de NH_2 (63-66), presenta a su vez un efecto isotópico demasiado pequeño para ser debida exclusivamente a la vibración $\nu_6; \delta(\text{NH}_2)a'$, que, por ejemplo en formamida líquida en la que aparecía casi pura, se desplaza 10 cm^{-1} . Esto unido a la anterior indica que ambas bandas discutidas participan de la vibración de deformación de NH_2 , sensible a la sustitución isotópica. En la primera que es algo menos sensible y más intensa, debe ser la vibración de tensión C=O la que predomina debiéndose asignar como banda I, mientras que en la segunda, ligeramente más sensible y menos intensa, participará más la vibración ν_6 , y debe ser asignada como banda II. No obstante, hay que observar que estas dos vibraciones han de participar casi en igual proporción en ambas bandas, ya que el efecto isotópico de las mismas es muy próximo en ellas, lo cual no está de acuerdo con las atribuciones de Suzuki, que da porcentajes de participación muy diferentes (26).

En disolución de cloroformo y de tetracloruro de carbono (Fig. 13), aparece una primera banda fuerte con estructura de doblete, pudiéndose ver además en el primer caso una banda más débil a menos frecuencia, que cae dentro de una zona de absorción del disolvente en el segundo caso. Los desplazamientos isotópicos (Tabla V), iguales, de los dos componentes de dicho doblete, indican que no se trata de dos vibraciones sino de una sola desdoblada, cuyo origen se ha

atribuido a la existencia en disolución de un equilibrio monómero-trímero (9), siendo el componente de mayor frecuencia originado por las moléculas libres y el de menor frecuencia por las asociadas.

La sensibilidad de ambos a la sustitución demuestra que no se trata de una vibración de tensión C=O pura, como se había supuesto (9), sino que también hay participación de la vibración $\nu_6; \delta(\text{NH}_2)a'$, con lo cual la asignación correcta de los dos componentes de esta banda debe ser: banda I del monómero y banda I del trímero respectivamente tanto en disolución de Cl_3CH como de Cl_4C .

La banda que aparece a $1.595,8 \text{ cm}^{-1}$ en disolución de Cl_3CH , más sensible a la sustitución isotópica, ha de ser asignada a la banda II de amida originada fundamentalmente por la vibración $\nu_6; \delta(\text{NH}_2)a'$ con menor participación de la $\nu_5; \nu(\text{C=O})a'$. Era de esperar que esta banda presentara también dos componentes debidos uno a la banda II de las moléculas libres y otro a la banda II de las asociadas, sin embargo no hay señales apreciables de desdoblamiento de la banda de $1.595,8 \text{ cm}^{-1}$ apareciendo únicamente un ligero indicio de hombro por la parte de mayor frecuencia de la misma.

La participación de la vibración de tensión C-N en la banda I es difícil de decidir sobre la única base de los desplazamientos producidos por nitrógeno-15, ya que no se puede distinguir entre los desplazamientos producidos en esta banda por participación de $\nu(\text{C-N})$ o de $\delta(\text{NH}_2)$. No obstante si comparamos con la formamida (III. A 3) en la que supusimos que no participaba apenas la tensión C-N en la banda I, vemos que aquí en el caso de la cetamida disuelta en Cl_3CH , la sensibilidad de la banda I es mayor que en la formamida en tanto que la sensibilidad de la banda II es casi la misma. Pudiera haber una participación adicional en la banda I de la vibración $\nu(\text{C-N})$ que explicase esta mayor sensibilidad.

En el caso del sólido es más arriesgado sacar conclusiones porque no se pueden hacer comparaciones estrictas con la formamida.

En investigaciones anteriores (26 y 64), se ha sugerido el acoplamiento de las vibraciones $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{C'-C})$ dando lugar a dos movimientos resultantes, de tensión asimétrica y tensión simétrica de C'CN respectivamente. Nuestros datos vienen a confirmar esta idea desde un punto de vista cualitativo. Las bandas de $1.399,4 \text{ cm}^{-1}$ y $873,3 \text{ cm}^{-1}$ en el sólido, presentan una sensibilidad a la sustitución isotópica que indica que en ambas hay participación de una vibración en la que interviene el átomo de nitrógeno, lo cual está de acuerdo con la asignación de la vibración ν_8 ; $\nu_{\text{as}}(\text{C'CN})a'$ a la primera de estas dos bandas, y de la ν_{12} ; $\nu_s(\text{C'CN})a'$ a la segunda. La magnitud relativa de los desplazamientos (Tabla V), se explica porque la sensibilidad es mayor cuanto mayor es la amplitud de la vibración, la cual a su vez depende de la forma de la misma. En las vibraciones de esqueleto, las más deformantes son las que tienen menores amplitudes, y viceversa, razón por la que la vibración de tensión simétrica de C'CN es más sensible que la de tensión asimétrica.

El comportamiento de las bandas adyacentes a la de $1.399,4 \text{ cm}^{-1}$ en el sólido, y de las bandas de esta zona en las disoluciones, aconsejan discutir aquí conjuntamente las vibraciones de deformación del radical metilo. Un radical CH_3 , unido a un grupo con simetría igual o superior a C_{3v} tiene dos vibraciones de deformación, una simétrica a unos 1.350 cm^{-1} y otra asimétrica doblemente degenerada a unos 1.450 cm^{-1} , pero al disminuir la simetría se destruye la degeneración, y deben aparecer tres vibraciones de deformación que en nuestro caso, admitiendo para la acetamida un grupo puntual de simetría C_s , serían las ν_{16} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)a''$, ν_7 ; $\nu_s(\text{CH}_3)a'$ y ν_9 ; $\nu_s(\text{CH}_3)a'$. El orden de aparición de las mismas, como en el caso de las vibraciones de tensión C-H , es posible que dependa de la orientación del CH_3 con respecto al resto de la molécula.

En el espectro del sólido no se identifica más que un máximo de absorción a la frecuencia de $1.456,3 \text{ cm}^{-1}$ en el que se ha de suponer que se encuentran las dos vibraciones ν_7 y ν_{16} reunidas. El desplazamiento isotópico que sufre esta banda no puede ser explicado sólo por estas dos vibraciones de deformación de CH_3 , sino que hay que buscar una vibración que implique al átomo de nitrógeno.

Una primera hipótesis sería suponer resonancia Fermi entre las vibraciones ν_8 ; $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{N})\text{a}'$ y ν_7 ; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{a}'$ con lo que una de las dos resultantes, sensible a la sustitución, iría a superponerse a la ν_{16} ; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{a}''$.

Sin embargo esto no parece muy probable porque el desplazamiento isotópico experimental es muy elevado y en este esquema habría muy poca participación de la vibración de tensión C-N que es la única que sufriría desplazamiento.

Además hay que tener en cuenta la distribución de energía potencial hecha por Suzuki (26), que no admite para la banda de $1.456,3 \text{ cm}^{-1}$ más carácter que el de deformación de CH_3 . En la Figura 19 puede verse el esquema de esta hipótesis.

Queda otra explicación más conforme con la magnitud del desplazamiento observado y que no se opone a las conclusiones de Suzuki (26), que es admitir la superposición de un armónico o combinación sensible a la sustitución isotópica, que daría lugar al corrimiento aparente de la banda de $1.456,3 \text{ cm}^{-1}$ hacia menor frecuencia. Así pues en dicha banda estarían contenidas las vibraciones ν_7 , ν_{16} y este armónico o combinación, que podría ser:

$$\begin{array}{rcl} 1.004,8 + 456,2 \text{ cm}^{-1} & = & - 6,5 \text{ cm}^{-1} \\ \delta \quad 873,3 + 583,1 & = & - 10,7 \end{array}$$

Las dos bandas subyacentes a $1.380,6 \text{ cm}^{-1}$ y $1.338,4 \text{ cm}^{-1}$ han de con tener las vibraciones $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{CN})$ y $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$. El que las dos presenten efecto iso tópico indica que en ambas ha de haber participación de la vibración de tensión asimétrica de $\text{C}'\text{CN}$ que sea responsable de esta sensibilidad a la sustitución. Análogamente ocurre en la disolución en Cl_4C con las bandas situadas a 1.370 cm^{-1} y 1.323 cm^{-1} (Tabla V). En este caso las intensidades relativas se encuentran invertidas con respecto a la disolución en cloroformo (Fig. 13), y la primera de las dos bandas es ahora menos sensible que la segunda, al revés que en la diso lución de cloroformo. Todo esto parece indicar que en disolución de Cl_4C la se gunda de estas bandas es la que lleva más carácter $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{CN})$ y la primera es debida más exclusivamente a la deformación simétrica del radical metilo, en tan to que en la disolución de cloroformo, es mayor el mezclado de ambas vibracio nes, y en la banda de $1.380,6 \text{ cm}^{-1}$ sigue participando activamente la tensión asimétrica de $\text{C}'\text{CN}$.

Se puede explicar la posibilidad de que aparezca resonancia Fermi en disolución entre la vibración $\nu_{\text{g}}; \nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{CN})\text{a}'$ y la $\nu_{\text{g}}; \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{a}'$ por la proximidad de sus niveles energéticos. En la molécula de benzamida (III. C 3), la vibración de tensión asimétrica $\text{C}'\text{CN}$ se encuentra a $1.400,7 \text{ cm}^{-1}$ en el sólido, y aparece en disolución de Cl_3CH a la frecuencia de $1.372,2 \text{ cm}^{-1}$ sin que haya interaccionado con ninguna otra. Para la acetamida tenemos tal vibración en el sólido a $1.399,4 \text{ cm}^{-1}$ (a igual frecuencia prácticamente), por lo que es de suponer que si no interaccionara con ninguna otra aparecería en la disolu ción de Cl_3CH a unos 1.370 cm^{-1} , que es el orden de la frecuencia de la defor mación simétrica de CH_3 (ref 13, pág 139). La posible resonancia Fermi entre ambas explicaría la sensibilidad a la sustitución isotópica que presentan las dos bandas entre 1.400 cm^{-1} y 1.300 cm^{-1} , en disolución de Cl_3CH . En disolución de Cl_4C la benzamida presenta la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{C}'\text{CN})$ a una frecuencia de 1.359 cm^{-1} , por lo que en el caso de la acetamida también podría esperarse a esta

frecuencia si no se mezclara con otra. Su posición sería a menor frecuencia que la vibración de deformación simétrica del CH_3 , y posiblemente más alejada de ella que en el caso de la disolución de cloroformo, lo cual explica que en la disolución de Cl_4C , sea la banda de menor frecuencia la que tenga mayor participación de tensión asimétrica $\text{C}'\text{CN}$ como lo demuestra su intensidad y su desplazamiento isotópico.

Otras vibraciones de deformación de NH_2

La asignación de la vibración $\nu_{10}; r(\text{NH}_2)a'$ a la banda de $1.148,7 \text{ cm}^{-1}$ en el sólido ha sido hecha anteriormente (Tabla IV). El desplazamiento isotópico es del mismo orden del que presenta esta vibración de deformación en las otras amidas primarias estudiadas (III. A 3, C 3, etc). En disolución de cloroformo la banda de 1.118 cm^{-1} , también presenta el mismo desplazamiento algo menor que para el caso de la formamida (Tabla II), lo cual confirma los cálculos que dan a esta banda más carácter de $\nu(\text{C=O})$ en el caso de CH_3CONH_2 que en el de HCONH_2 (25 y 26).

Las dos vibraciones fuera del plano $\nu_{18}; t(\text{NH}_2)a''$ y $\nu_{19}; w(\text{NH}_2)a''$ no están asignadas ya que los anteriores investigadores las han atribuido únicamente como $\gamma(\text{NH}_2)$ sin hacer especificaciones entre ambas (65). La vibración ν_{18} , no hace que se mueva el átomo de nitrógeno pero sí lo hace la vibración ν_{19} , por lo que la primera no se desplazará a menor frecuencia al hacer la sustitución del ^{14}N por ^{15}N , en tanto que sí lo hará la segunda. Nuestros datos indican que de las dos bandas asignadas como de deformación fuera del plano de NH_2 , la de 795 cm^{-1} no cambia de posición en la sustitución en tanto que la de $702,5 \text{ cm}^{-1}$ se desplaza a menor frecuencia por lo que asignamos la primera a $t(\text{NH}_2)$ y la segunda a $w(\text{NH}_2)$, encontrando como en otros casos que la vibración de torsión aparece a mayor frecuencia que la de aleteo (III. D 3, E 3).

Otras vibraciones de deformación de CH₃

El grupo de metilo de la acetamida presenta dos vibraciones $r(\text{CH}_3)$ entre las que se ha eliminado la degeneración por disminución de la simetría originándose las vibraciones $\nu_{11}; r_s(\text{CH}_3)a'$ y $\nu_{17}; r_{as}(\text{CH}_3)a''$. La asignación de ambas ha sido hecha primeramente por Raskin (66), a 1.010 cm^{-1} y 1.001 cm^{-1} sin especificar entre ellas. La tentativa de Mecke de asignar un sólo $r(\text{CH}_3)$ a 1.005 cm^{-1} (65), no es aceptable porque su asignación de $\delta(\text{CH}_3)$ para la banda de 1.047 cm^{-1} es equivalente a tensión C'C- ya discutida. Suzuki (26) de acuerdo con un modelo de simetría C_s igual al nuestro, asigna la banda de 1.005 cm^{-1} a la vibración $r_s(\text{CH}_3)$ pero no hace mención de la otra, ya que no se ocupa de las vibraciones fuera del plano.

Los datos experimentales (Tabla V), muestran que hay desplazamiento isotópico para la banda de $1.004,8 \text{ cm}^{-1}$ pero no para la de $1.047,3 \text{ cm}^{-1}$. Esta distinta sensibilidad se puede explicar de la siguiente manera: la forma geométrica de las vibraciones $\nu_{11}; r_s(\text{CH}_3)a'$ y $\nu_{14}; \delta(C'-C)a'$, que en ambos casos imprimen al átomo de carbono C' un movimiento dentro del plano xy perpendicular al eje C'-C, sugiere que en la distribución de la energía potencial de la banda de $1.004,8 \text{ cm}^{-1}$, tome parte significativa la $\nu_{14}; \delta(C'-C)a'$ que es sensible a la sustitución por nitrógeno-15. Esto puede tener cabida dentro de los cálculos de Suzuki (26), ya que sus distribuciones de energía no son más que aproximadas, admiten correcciones, y en algunos casos como en lo referente a la banda I de amida primaria (III. A 3), rectificaciones.

Si no se tratase de un modelo C_s porque tuviésemos la estructura representada en la Figura 15, I las dos vibraciones $r(\text{CH}_3)$, deberían presentar el mismo comportamiento a la sustitución. Nuestras asignaciones son por lo tanto: para la banda de $1.047,3 \text{ cm}^{-1}$, la vibración $\nu_{17}; r_{as}(\text{CH}_3)a''$ y para la banda de $1.004,8 \text{ cm}^{-1}$, la vibración $\nu_{11}; r_s(\text{CH}_3)a'$.

Con esto tenemos una prueba más en favor de la orientación del CH_3 según la estructura II de la Figura 15. En conexión con lo dicho para las vibraciones de tensión C-H, podemos asignar tanto en el líquido como en el sólido la vibración $\nu'_s(\text{CH}_3)$ a mayor frecuencia que la $\nu_{as}(\text{CH}_3)$.

Vibraciones de deformación de esqueleto

Las dos vibraciones $\nu_{21}; 1^3$, y $\nu_{13}; \Delta_s$ se han supuesto apareciendo juntas por unos autores (26 y 65), en tanto que han podido ser resueltas por otros (66). Creemos que el no haberse resuelto en el infrarrojo anteriormente se debe a las limitaciones de los aparatos de prisma empleados operando en esta zona de menor resolución. Las bandas de $583,1 \text{ cm}^{-1}$ y $570,5 \text{ cm}^{-1}$ muestran distintos valores para el desplazamiento isotópico, lo que indica que son debidas a dos bandas distintas en vez de a una sola que sufriese desdoblamiento. Las asignamos según el criterio de Raskin (66), respectivamente a la vibración fuera del plano $\nu_{21}; 1^3$ y a la deformación dentro del plano $\nu_{13}; \Delta_s$.

Estas asignaciones están apoyadas por la concordancia de los productos isotópicos experimentales y teóricos para el tipo de simetría A'' , en los que la influencia de dicha vibración es muy grande (Vide infra).

Igualmente se ha resuelto a veces la banda asignada a $\delta(\text{C}'-\text{C})$ (66), pero no se ha registrado más que un pico en los espectros infrarrojos (26 y 65), posiblemente para las limitaciones experimentales antes mencionadas. Los desplazamientos isotópicos de los componentes de la banda $(465,9-456,2) \text{ cm}^{-1}$ son casi iguales indicando que se trata de la misma vibración que presenta desdoblamiento pero no de dos vibraciones distintas, que nosotros también asignamos a $\nu_{14}; \delta(\text{C}'-\text{C})a'$. Por tratarse de una zona de resolución inferior a otras de mayor frecuencia, dudamos de que aún exista entre estos dos, algún componente más, lo cual representaría un efecto de correlación de campo análogo al de la banda I de amida.

No es posible determinar la posición de la vibración $\nu_{20}^2; t(C'-C)a''$ que se encontraría a menos de 400 cm^{-1} , que es el límite de nuestro instrumento. Suponemos que por no afectar al átomo de nitrógeno no sería sensible a la sustitución y no entraría a formar parte de los productos isotópicos. Para los hombros que se registran a $624,7\text{ cm}^{-1}$ y 591 cm^{-1} (Fig. 9) no hemos encontrado ninguna asignación aceptable, pudiendo ser combinaciones de la vibración $t(C'-C)$ o de las vibraciones de retículo de menos de 100 cm^{-1} con las bandas de la región de 600 cm^{-1} .

4. Aplicación de la regla isotópica del producto

Para aplicar la regla del producto de Teller-Redlich aceptamos, como venimos haciendo hasta ahora, una estructura geométrica perteneciente al grupo puntual de simetría C_s . Como valores para las distancias y ángulos interatómicos, usaremos los mismos que han venido siendo, utilizados con éxito para el cálculo de las vibraciones normales de acetamida cristalizada (26):

C=O	1,28 Å	C'-H	1,09 Å
C-N	1,38	C'CH	109° 28'
C'-C	1,51	OCN = C'CO	= 120°
N-H	1,02	NHN	= 120°

La orientación de los ejes es la misma que en la Figura 16. Respecto a estos ejes, el centro de masas de la molécula normal se encuentra en la posición $(x_0; y_0; z_0) = (-0,012; -0,046; 0,000)\text{ Å}$, y para la molécula isotópica en la posición $(x_0^i; y_0^i; z_0^i) = (-0,022; -0,056; 0,000)\text{ Å}$.

Los momentos de inercia referidos al centro de masas mediante el teorema de Steiner, son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 I_x &= 44,51 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 \\
 I_y &= 49,26 \\
 I_z &= 93,17 \\
 -\sum m_i x_i y_i &= 2,55
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_x^i &= 44,95 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 \\
 I_y^i &= 50,40 \\
 I_z^i &= 95,25 \\
 -\sum m_i^i x_i^i y_i^i &= -1,53
 \end{aligned}$$

Los tensores de inercia para ambas moléculas quedan en la forma:

$$(I_{ij}) = \begin{pmatrix} 44,51 & 2,55 & 0,00 \\ 2,55 & 49,26 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 93,17 \end{pmatrix}$$

$$(I_{ij}^i) = \begin{pmatrix} 44,95 & -1,53 & 0,00 \\ -1,53 & 50,40 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 95,25 \end{pmatrix}$$

y los valores propios para cada uno son:

$$\begin{aligned}
 I_x &= 43,40 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 \\
 I_y &= 50,37 \\
 I_z &= 93,17
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_x^i &= 44,55 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 \\
 I_y^i &= 50,80 \\
 I_z^i &= 95,25
 \end{aligned}$$

Los restantes valores necesarios para aplicar la regla del producto son $m = 14$ y $m^i = 15$, las masas de los núcleos isotópicos, $M = 59$ y $M^i = 60$ las masas de las moléculas normal e isotópicamente sustituida. A partir de ellos podemos calcular los valores teóricos:

a. Para el tipo de simetría A' .

$$\Pi(w^i/w) = \sqrt{\frac{14^2}{15^2} \times \frac{60^2}{59^2} \times \frac{95,25}{93,17}} = 0,960$$

b. Para el tipo de simetría A".

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{60}{59} \cdot \frac{50,80}{50,37} \cdot \frac{44,55}{43,40}} = 0,991$$

Para calcular los valores experimentales, vamos a emplear los datos de frecuencias medidas en BrK, ya que los cálculos teóricos han sido hechos precisamente con los parámetros moleculares determinados en el sólido. De esta manera tenemos, incluyendo sólo las vibraciones fundamentales sensibles:

a. Para las vibraciones asignadas como pertenecientes al tipo de simetría A'.

$$\prod (\nu^i/\nu) = \frac{(3360,7)(3182,4)(1672,7)(1601,4)(1111,2)(1002)}{(3374,2)(3190)(1676,7)(1606)(1118)(1004,8)} \times$$

$$\times \frac{(867,7)(568,1)(457,2)}{(873,3)(570,5)(461,05)} = 0,961$$

Hemos tomado para la banda I el valor medio, de las frecuencias de sus tres componentes así como para la banda de $(465,9-456,2) \text{ cm}^{-1}$.

b. Para las vibraciones asignadas como de tipo de simetría A".

$$\prod (\nu^i/\nu) = \frac{(701)(578)}{(702,5)(583,1)} = 0,989$$

al comparar estos valores experimentales con los teóricos se puede observar una gran concordancia entre ellos:

	Tipo A'	Tipo A"
Teórico	0,960	0,991
Exp.	0,961	0,989
Dif.	+0,001	-0,002

Esto nos permite reforzar la idea de la estructura supuesta para la acetamida con el sistema $C'-CONH_2$ totalmente plano, y el CH_3 orientado de tal modo que uno de sus enlaces se encuentre en dicho plano, ya que la concordancia entre los valores $\prod(w^i/w)$ y $\prod(\nu^i/\nu)$ se da en los dos tipos de simetría A' y A'' del grupo C_s .

Se confirman además algunas suposiciones hechas, como el haber asignado la sensibilidad de la banda de $1.456,3 \text{ cm}^{-1}$ a la superposición de una banda de combinación ya que el producto isotópico experimental se iguala al teórico sin necesidad de incluir esta banda en el cálculo de $\prod(\nu^i/\nu)$. Otro tanto ocurre con las asignaciones para las bandas que muestran desdoblamientos de las cuales se han empleado los valores medios de las frecuencias de sus componentes, ya que de haber empleado todos los componentes, el producto isotópico se hubiese hecho demasiado pequeño.

En cuanto a las vibraciones de tipo A'' , nuestra asignación de la banda infrarroja a $583,1 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración $\nu_{21}; \prod$, de deformación del esqueleto fuera del plano, se ve afianzada por cuanto que el valor del producto $\prod(\nu^i/\nu)$ depende casi exclusivamente de ella según puede verse en su expresión numérica (Vide supra).

III. C Benzamida $^{14}_N$ y $^{15}_N$

1. Antecedentes

El espectro Raman e infrarrojo de la molécula de benzamida ha sido objeto de varias investigaciones para asignar las vibraciones características del grupo amida primaria y las características del anillo aromático.

Las vibraciones de anillo de los bencenos monosustituídos han sido exhaustivamente estudiadas en numerosos trabajos, por lo que la asignación de las mismas en este caso particular se ve facilitada por los resultados y correlaciones previas, no obstante en algunas de las bandas existen aún asignaciones dudosas que repercuten en la asignación de las bandas características del grupo -CONH_2 .

Sobre la molécula de benzamida han aparecido dos trabajos en los que se hace uso del isótopo de nitrógeno ^{15}N con el fin de estudiar algunas vibraciones del grupo -CONH_2 . Weckherlin y Lüttke (40) han sintetizado benzamida con un contenido isotópico del 96,2 % en nitrógeno-15, y determinado los desplazamientos isotópicos de las bandas de absorción infrarroja y de dispersión Raman. Han realizado la asignación general de las vibraciones de anillo aromático y del sustituyente basándose en las tablas de correlaciones de Schmid y col. (73), y en los desplazamientos isotópicos observados. Sus asignaciones están resumidas en la Tabla VII. Se observa que no han dado ninguna asignación para las bandas de 918 cm^{-1} y de 705 cm^{-1} .

Kniseley y col. (39), han realizado casi simultánea pero independientemente de los anteriores, una investigación análoga con benzamida de un contenido isotópico superior al 95 % en nitrógeno-15, midiendo los desplazamientos isotópicos en el espectro infrarrojo de la misma, y ocupándose únicamente de las vibraciones del sustituyente. Sus asignaciones se recogen también en la Tabla VII.

Existen sustanciales diferencias entre los resultados de ambos trabajos. Referente a las vibraciones de tensión N-H , si bien no hay dudas respecto de su asignación, en un caso se encuentra que la tensión asimétrica de NH_2 es más sensible a la sustitución que la simétrica (40), mientras que en el otro se informa que ambas tanto en el sólido como en disolución sufren el mismo desplazamiento al hacer la sustitución de ^{14}N por ^{15}N (39).

En cuanto a las bandas características de amida I y II, Kniseley y col. (39), las asignan en el sólido en orden inverso al comúnmente aceptado (Capítulo III), poniendo la banda II a mayor frecuencia que la banda I.

Las vibraciones de deformación del NH_2 fuera del plano están distintamente asignadas, ya que Wckherlin y col. (40), las asignan a 1.261 cm^{-1} y 649 cm^{-1} como $t(\text{NH}_2)$ y $w(\text{NH}_2)$ respectivamente en tanto que Kniseley y col (39), sólo asignan esta última a la banda de 636 cm^{-1} .

De las vibraciones que afectan al esqueleto del grupo $-\text{CONH}_2$, sólo existen las asignaciones dadas por los primeros de estos autores (40), puesto que no se hace mención de ellas por parte de los otros (39). La banda que aparece a unos 1.142 cm^{-1} ha sido, asignada a la vibración de tensión anillo-sustituyente (40), y se ha explicado su sensibilidad a la sustitución isotópica como debida al acoplamiento con la vibración $r(\text{NH}_2)$, (39).

Pinchas y col. (74), han realizado el estudio del espectro infrarrojo de la benzamida conteniendo un 79 % isotópico de oxígeno-18, midiendo los efectos isotópicos exclusivamente en disolución. Sus datos les permiten asignar en disolución la banda I a mayor frecuencia que la banda II. Además llegan a la conclusión de que la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$ no se acopla con la de tensión $\text{C}-\text{N}$, debido a que la banda asignada a esta última no es sensible a la sustitución por ^{18}O .

La estructura geométrica de la molécula de benzamida ha sido determinada por difracción de electrones en el sólido monoclinico por Penfold y White (75), que han encontrado que el anillo aromático y el grupo de amida primaria se encuentran en dos planos distintos girados entre sí un ángulo de 26° . La razón de que el grupo amida no se encuentre en el plano del anillo bencénico, parece que es el impedimento estérico entre los hidrógenos del anillo y los del $-\text{CONH}_2$.

Las moléculas en el sólido monoclinico se encuentran asociadas formando dímeros con centro de simetría por efecto de los puentes de hidrógeno, y a su vez los dímeros se enlazan lateralmente dando cadenas sinfin, como puede verse en la Figura 20. Las dimensiones moleculares son:

$a_1 = 1,37 \text{ \AA}$	$a_6 = 1,39 \text{ \AA}$
$a_2 = 1,39$	$a_7 = 1,48$
$a_3 = 1,37$	$b = 1,24$
$a_4 = 1,41$	$c = 1,31$
$a_5 = 1,35$	OCC' 122°
	OCN 122°
	NCC' 116°

los ángulos del anillo son muy próximos a 120° .

En el presente trabajo nos proponemos en primer lugar, obtener valores de los desplazamientos isotópicos con la mayor exactitud posible aprovechando la mayor precisión de nuestro instrumento con respecto a la de los empleados anteriormente (39 y 40), especialmente en la zona por debajo de 1.000 cm^{-1} en la que se encuentran las vibraciones de esqueleto del grupo amida primaria, y en la que los desplazamientos son del orden de $1-3 \text{ cm}^{-1}$.

A partir de los desplazamientos isotópicos medidos, intentaremos aclarar aquellos puntos que aún se encuentran sometidos a discusión, vg, la sensibilidad de las bandas de tensión N-H y las asignaciones de las bandas I y II. Por otra parte procuraremos identificar y asignar las vibraciones del grupo $-\text{CONH}_2$ en la región de menos de 1.000 cm^{-1} , entre las que están las vibraciones de esqueleto y las de deformación de NH_2 fuera del plano. Tales asignaciones no se han realizado más que en primera aproximación anteriormente (40).

Como condición sine qua non, para identificar las bandas caracte-rísticas del grupo $-\text{CONH}_2$ subyacentes a 1.000 cm^{-1} , habrá que reconsiderar la

asignación de las vibraciones debidas al anillo aromático en tal región espectral. Por último la regla isotópica del producto, en este caso no puede decir nada en lo referente a asignaciones de bandas porque sólo hay un tipo de simetría, pero en conjunto puede servir para confirmar la exactitud de los desplazamientos medidos.

Para tal fin se han obtenido los espectros infrarrojos de benzamida patrón con nitrógeno-14, y de benzamida sintetizada con un contenido isotópico del 95 % en nitrógeno-15, empleando el instrumental y los métodos de medida descritos en el Capítulo II.

2. Resultados experimentales

Se han obtenido los espectros de los compuestos sólidos en pastilla de BrK en toda la región espectral de 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Fig. 21), procurando como en otros casos reducir en lo posible el tamaño de grano de la muestra triturándola aisladamente en el mortero de ágata y agregando el haluro en pequeñas porciones para mejorar el grado de dispersión de la muestra en él. Tanto para la molécula normal como para la marcada se han hecho como mínimo los registros de tres pastillas distintas en toda la región espectral analizada, obteniéndose los valores medios de las frecuencias en la manera usual. En la zona de 3.000 cm^{-1} , además de las dos bandas fuertes existentes cuyos desplazamientos se pudieron medir sin dificultad, hemos podido identificar entre ellas un pico débil sensible a la sustitución y hasta cinco picos entre $3.100\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$, no sensibles a la sustitución por ^{15}N .

Los armónicos característicos de benceno monosustituídos comprendidos entre $2.000\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$, presentan poca intensidad en las pastillas preparadas normalmente conteniendo del orden de 1 mg de muestra sólida, pero ha sido -

suficiente para poder medir sus frecuencias, observándose que ninguno de ellos es sensible a la sustitución isotópica.

Las dos bandas fuertes a $1.657,6 \text{ cm}^{-1}$ y $1.624,2 \text{ cm}^{-1}$ aparecen finas siendo la primera de mayor intensidad que la segunda como puede verse en la Figura 21. Esta apariencia aguda hace que la medida de sus frecuencias sean más exactas que las hechas por otros autores con pastillas de BrK preparadas por tamizado conjunto o liofilizado de la muestra con el haluro alcalino (39), que dan lugar a bandas anchas.

En la zona de $1.000-900 \text{ cm}^{-1}$ las bandas son muy débiles para poder ser medidas con las pastillas normales por lo que se han empleado muestras con teniendo 2 o 3 mg de benzamida sólida, determinándose así bien sus frecuencias, y pudiéndose observar la banda de 972 cm^{-1} no informada anteriormente. (Ver la Tabla VII). Por debajo de 900 cm^{-1} , las bandas sensibles han presentado valores de sus desplazamientos muy pequeños por lo que se han utilizado seis pastillas distintas en cada caso obteniéndose las medias de todos los datos.

Se ha podido medir el desplazamiento de la banda de $650,7 \text{ cm}^{-1}$ y de la de $412,6 \text{ cm}^{-1}$ no hecho anteriormente con instrumentos de red de difracción.

En Nujol se han obtenido también los espectros de benzamida normal e isotópica en toda la zona de $4.000-400 \text{ cm}^{-1}$ encontrándose un espectro igual al de la Figura 21. Las bandas propias del Nujol no han enmascarado ninguna de las propias de benzamida por lo que no ha sido necesario recurrir al Cl_6C_4 . En la región de 3.000 cm^{-1} , hemos obtenido los mismos picos que en pastilla de BrK, pero hay que observar que los desplazamientos medidos para las dos bandas fuertes de la zona son casi la mitad que los correspondientes en pastilla de BrK. En todo el resto del espectro el comportamiento es análogo al que se observaba en pastilla, mostrando las bandas sensibles el mismo desplazamiento en ambos casos.

Las tres bandas débiles a 985 cm^{-1} , $973,5\text{ cm}^{-1}$ y $925,8\text{ cm}^{-1}$, se han observado con las muestras normalmente preparadas que dan una transmisión del 20-30 % para las bandas de 1.655 cm^{-1} y $1.623,1\text{ cm}^{-1}$ que son las más fuertes de todo el espectro y aparecen con intensidades casi iguales, algo mayor la de la segunda (Fig. 21). Se han hecho en cada caso registros de tres muestras en Nujol distintas como mínimo en toda la región espectral investigada, obteniéndose las medias de las frecuencias leídas.

En la zona de $900-400\text{ cm}^{-1}$ los desplazamientos son pequeños en general, por lo que se han hecho seis registros de otras tantas muestras distintas en Nujol calculándose también las medias de sus frecuencias para tener más seguridad en las medidas. Los valores así obtenidos son perfectamente comparables a los que se obtuvieron en pastilla de BrK.

En ambos casos, tanto en pastilla como en Nujol, hemos podido medir el desplazamiento de la banda de $650,7\text{ cm}^{-1}$ que no había sido obtenido anteriormente. Además hemos encontrado que la banda a 704 cm^{-1} no es absoluto sensible a la sustitución corroborando los datos de Kniseley y col.(39).

En general nuestros datos experimentales de los efectos isotópicos en estado sólido son parecidos a los de los autores anteriores, destacándose principalmente que de las dos bandas fuertes a $3.368,2\text{ cm}^{-1}$ y $3.172,8\text{ cm}^{-1}$, la primera es más sensible que la segunda a la sustitución isotópica por nitrógeno-15, lo cual había sido observado en un caso (40), pero no en otro (39), en que se dan por igualmente sensibles.

En cloroformo se han preparado disoluciones de benzamida normal e isotópica a la temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, registrándose los espectros de $4.000-3.100\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 22), y de $1.800-1.250\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 23), usando en ambos casos células de 1 mm de espesor. En la región de 3.000 cm^{-1} sólo se han podido medir las frecuencias de las dos bandas fuertes a $3.531,6\text{ cm}^{-1}$ y 3.415 cm^{-1} , ya que aunque

aparecen algunos hombros por debajo de esta última, su intensidad es muy pequeña para hacer medidas exactas. No se ha podido con este disolvente obtener bandas de benzamida en la región de $3.100-3.000\text{ cm}^{-1}$, debido a la absorción del cloroformo.

Nuestros datos de desplazamientos isotópicos de las dos bandas fuertes de esta zona señalan una mayor sensibilidad de la primera que de la segunda, de acuerdo con nuestros datos para otras amidas primarias isotópicamente sustituidas por nitrógeno-15, pero no con los de otros autores (39), que obtienen el mismo desplazamiento para ambas de benzamida.

Para confirmar este fenómeno se prepararon disoluciones saturadas de la molécula isotópica y noraml en S_2C a la temperatura de 25°C , y se registró la zona de $3.600-3.350\text{ cm}^{-1}$ encontrándose los siguientes datos:

3.530 cm^{-1}		= - 10,7 cm^{-1}
3.500	?	= —
3.412,5		= - 5,3

los cuales confirman los obtenidos en cloroformo.

En la zona de 1.600 cm^{-1} , en Cl_3CH , se ha podido medir el desplazamiento de las tres bandas sensibles situadas a las frecuencias de $1.677,8\text{ cm}^{-1}$, $1.587,7\text{ cm}^{-1}$ y $1.372,2\text{ cm}^{-1}$, y nuestros datos son semejantes a los obtenidos anteriormente por Kniseley (39) también en disolución de cloroformo. No obstante no hemos encontrado sensibilidad a la sustitución en la banda de $1.579,5\text{ cm}^{-1}$. En esta zona aparece una banda menos que en estado sólido en donde se registraba la pareja $1.617,5\text{ cm}^{-1}$, 1.605 cm^{-1} . en tanto que en la disolución en cuestión, sólo aparece un hombro muy poco claro por encima de la banda de 1.604 cm^{-1} .

Los datos experimentales, tanto en pastilla de BrK como en Nujol y disolución de Cl_3CH se resumen en la Tabla VIII. Los valores de las frecuencias de las bandas de la zona de $2.000\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ se representan a continuación en la Tabla IX.

3. Discusión de los resultados

La estructura geométrica de la molécula de benzamida en la que los planos del anillo aromático y del grupo $-\text{CONH}_2$ se encuentran girados un ángulo de 26° entre sí, no admite ningún elemento de simetría, por lo que la molécula pertenecerá al grupo puntual de simetría C_1 en el que solo existe la identidad como operación de simetría. Todas las vibraciones pertenecen al único tipo existente A, y son activas tanto en el Raman como en el infrarrojo. El número total de vibraciones de este único tipo es $3N - 6 = 42$. Las vibraciones que afectan al anillo aromático, sólo a efectos de más fácil identificación, han sido denominadas como si el radical fenilo tuviese simetría C_{2v} , es decir como si el sustituyente del anillo, $-\text{CONH}_2$, fuese perfectamente simétrico como en el caso de los monohalobencenos.

En la figura 24 se representan las vibraciones normales de benzamida que afectan al grupo $-\text{CONH}_2$, numeradas en orden consecutivo a las del anillo aromático. La denominación de éstas últimas y su descripción se aceptan como en el trabajo de Lebas (76).

Si en vez de la molécula aislada consideramos el dímero centrosimétrico, tenemos una simetría local C_1 , cuyos caracteres de simetría, número de vibraciones y actividad de las mismas, se representan en la Tabla X con la nomenclatura de Herzberg (32).

TABLA VII. Principales asignaciones de las vibraciones normales de benzamida

Weckherlin y Luettké (40) (IR en BrK)	R.N. Kniseley y col. (39) (IR en BrK)	Presente trabajo (IR en BrK)
3.372 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)\text{asoc.}$	3.367 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)\text{asoc.}$	3.368, 2 cm^{-1} $\nu_{21, \text{as}}(\text{NH}_2)\text{asoc.}$
3.290 I + II ó 2.II	3.306	3.302 2 x 1.657, 6
3.175 $\nu_s(\text{NH}_2)\text{asoc.}$	3.163	3.172, 8 $\nu_{22, s}(\text{NH}_2)\text{asoc.}$
		3.108 1.605 + 1.495
3.077 $\nu(\text{C-H})$	3.079	3.080 ν_{20b}
	3.064	3.065 ν_{20a, ν_2}
		3.040 $\nu_{7a} ?$
	3.028	3.028 ν_{7b}
		3.009 1.578 + 1.448, 9
1.661 banda I	1.658	1.657, 6 banda II
1.626 banda II	1.624	1.624, 2 banda I
	1.603	1.605 ν_{8a}
1.577 w A_1	1.577	1.578 ν_{8b}
1.543 w $B_1 ?$		
1.495 w A_1	1.495	1.494, 8 ν_{19a}
1.449 w B_1	1.449	1.448, 9 ν_{19b}

TABLA VII. Principales asignaciones de las vibraciones normales de benzamida (Continuación)

Weckherlin y Luetke (40) (IR en BrK)	R.N. Kniseley y col. (39) (IR en BrK)	Presente trabajo (IR en BrK)
1.404 cm^{-1}	amida III	1.402 cm^{-1} banda III
1.300	$\delta(\text{CH}) B_1$	1.400,7 cm^{-1} $\nu_{25}, \nu_{as}(\text{C}'\text{CN})$
1.261	$\chi_{as}(\text{NH}_2)$	1.312 ν_{14}
1.181	$\delta(\text{CH}) A_1$	1.297,3 ν_3
		1.244 636 + 615
1.144	$w_x A_1$	1.179,9 ν_{9a}
1.124	$\delta_{as}(\text{NH}_2)$	1.172 ν_{9b}
1.073	$\delta(\text{CH}) B_1$	1.141,9 $\nu_{26}, \nu_s(\text{C}'\text{CN})$
1.026	$\delta(\text{CH}) A_1$	1.122,2 $\nu_{27}, r(\text{NH}_2)$
1.001	$w A_1$	1.072,6 ν_{18b}
989	$\chi(\text{CH}) B_2$	1.025,4 ν_{18a}
		1.001 ν_{12}
926	$\chi(\text{CH}) B_2$	988 $\nu_5 = "j"$
918		972 $\nu_{17a} = "h"$
848	$\chi(\text{CH}) A_2$	925,2 704 + 221
810	$\gamma(\text{CH}) B_2$	918,4 $\nu_{17b} = "i"$
		847,5 $\nu_{10a} = "g"$
		810,8 ν_{31}, Δ_{as}

TABLA VII. Principales asignaciones de las vibraciones normales de benzamida (Continuación)

Weckherlin y Luettker (40) (IR en BrK)	F.N. Kniseley y col.(39) (IR en BrK)	Presente trabajo (IR en BrK)
792 cm^{-1} $\Gamma_{\text{subst.}}$	791 cm^{-1}	792,5 cm^{-1} ν_{32}, Γ_1
771 $w_x A_1$	771	770,6 ν_1
705 —	705	704 $\nu_{11} = "f"$
685 Γ_{B_2}	685	685 ν_4
649 $\gamma_s(\text{NH}_2)$		650,7 $\nu_{29}, w(\text{NH}_2)$
636 $\Delta_{\text{subst.}}$	636 $w(\text{NH}_2) ?$	636 ν_{30}, Δ_s
615 $w B_1$	620	615 ν_{6b}
532 $w_x A_1$	529	529,4 ν_{6a}
414 $\Gamma_{x.B_2}$		412,6 ν_{16b}
380 (Ra) —		— ν_{16a}
		220 ? ν_{10b}

TABLA VIII. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de benzamida

Pastilla de BrK				Nujol mull.			Disolución en Cl ₃ CH		
$\frac{14}{\nu} \text{ N cm}^{-1}$	$\Delta \nu$	ϵ	$\frac{14}{\nu} \text{ N cm}^{-1}$	$\frac{14}{\nu} \text{ N cm}^{-1}$	$\Delta \nu$	ϵ	$\frac{14}{\nu} \text{ N cm}^{-1}$	$\frac{14}{\nu} \text{ N cm}^{-1}$	$\frac{15}{\nu} \text{ N cm}^{-1}$
3.368,2	-9,1	+0,5	1,0027	3.367,7	-5,7	+0,5	1,0017	3.531,6	+0,5 1,0030
3.302	-12	+1	1,0036	3.300	?			3.505	?
3.172,8	-5,5	+0,5	1,0017	3.171,7	-3,5	+0,5	1,0011	3.415,0	-5 +0,5 1,0015
3.108	0	+1	1,0000	3.108	0	+1	1,0000		
3.080	0	+1	1,0000	3.080	0	+1	1,0000		
3.065	0	+1	1,0000	3.065	0	+1	1,0000		
3.040	0	+1	1,0000	3.040	0	+1	1,0000		
3.028	0	+1	1,0000	3.028	0	+1	1,0000		
3.009	0	+1	1,0000	3.009	0	+1	1,0000		
1.657,6	-5,9	+0,1	1,0036	1.655	-5	+0,1	1,0030		
1.624,2	-1,5	+0,1	1,0009	1.623,1	-1,6	+0,1	1,0010	1.677,8	-2 +0,1 1,0012
1.605	0	+0,1	1,0000	1.604	0	+0,1	1,0000	1.604	0 +0,1 1,0000
								1.587,7	-5,6 +0,1 1,0035
1.578	0	+0,1	1,0000	1.578	0	+0,1	1,0000	1.579,5	0 +0,1 1,0000
1.494,8	0	+0,1	1,0000	1.495	0	+0,1	1,0000		
1.448,9	0	+0,1	1,0000	1.448,8	0	+0,1	1,0000	1.447,5	0 +0,1 1,0000

TABLA VIII. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de benzamida (Cont.)

Pastilla de BrK				Nujol mull.				Disolución en Cl ₃ CH			
ν	$\Delta\nu$	ϵ	$\frac{14}{15}N$	ν	$\Delta\nu$	ϵ	$\frac{14}{15}N$	ν	$\Delta\nu$	ϵ	$\frac{14}{15}N$
cm^{-1}			cm^{-1}				cm^{-1}				cm^{-1}
1.400,7	-6,4	+0,1	1,0046	1.400,1	-6,5	+0,2	1,0046	1.372,2	-4,7	+0,1	1,0034
1.312	0	+0,5	1,0000	1.313	0	+0,5	1,0000				
1.297,3	0	+0,1	1,0000	1.297	0	+0,1	1,0000	1.298	0	+0,2	1,0000
1.244	-2	+1	1,0016	1.244	-2	+0,1	1,0016				
1.179,9	0	+0,1	1,0000	1.180	0	+0,1	1,0000				
1.172	0	+0,5	1,0000	1.172	0	+0,1	1,0000				
1.141,9	-2,3	+0,1	1,0020	1.142	-3	+0,1	1,0026				
1.122,2	-6,8	+0,1	1,0061	1.122,2	-7,2	+0,1	1,0064				
1.072,6	0	+0,1	1,0000	1.072,5	0	+0,1	1,0000				
1.025,4	0	+0,1	1,0000	1.025,4	0	+0,1	1,0000				
1.001	0	+0,1	1,0000	1.001,4	0	+0,1	1,0000				
988	0	+1	1,0000	985	0	+0,2	1,0000				
972	0	+1	1,0000	973,5	0	+0,2	1,0000				
925	-1	+0,2	1,0011	925,8	-1	+0,2	1,0011				
918,4	0	+0,1	1,0000	918,5	0	+0,1	1,0000				
847,5	0	+0,1	1,0000	847,6	0	+0,1	1,0000				

TABLA VIII. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de benzamida (Continuación)

Pastilla de BrK				Nujol mull.			
ν ^{14}N cm^{-1}	$\Delta\nu$	ϵ	$^{14,15}\text{N}/\nu$	^{14}N cm^{-1}	$\Delta\nu$	ϵ	$^{14,15}\text{N}/\nu$
810,6	-1,5	+0,1	1,0019	810,1	-1,3	+0,2	1,0016
792,5	-2,5	+0,1	1,0032	792,2	-2,2	+0,1	1,0028
770,6	-0,4	+0,1	1,0005	769,4	-0,6	+0,1	1,0007
704	0	+0,1	1,0000	703,5	0	+0,1	1,0000
685	0	+0,1	1,0000	685	0	+0,1	1,0000
650,7	-2	+0,5	1,0031	650	-2,5	+0,5	1,0038
636	-2,6	+0,1	1,0041	636	-2,5	+0,1	1,0039
615	0	+0,1	1,0000	615	0	+0,1	1,0000
529,4	-2,2	+0,1	1,0042	529,3	-2,3	+0,1	1,0043
412,6	-1,1	+0,1	1,0027	412,4	-1	+0,1	1,0024

TABLA IX. Armónicos y combinaciones de la zona de 2.000 cm^{-1}

Frecuencia	A	B	C
1.970 cm^{-1}	2×988		$2 \times \nu_5$
1.953	$988 + 972$	$j + h$	$\nu_5 + \nu_{17a}$
1.907	$988 + 918$		$\nu_5 + \nu_{17b}$
1.890	$972 + 918$	$h + i$	$\nu_{17a} + \nu_{17b}$
1.830	$988 + 847$		$\nu_5 + \nu_{10a}$
1.809	$847 + 972$	$g + h$	$\nu_{10a} + \nu_{17a}$
1.764	$847 + 918$	$g + i$	$\nu_{10a} + \nu_{17b}$
1.617	$918 + 704$	$i + f$	$\nu_{17b} + \nu_{11}$

TABLA X. Caracteres de simetría del grupo C_i

C_i	I	i	Vibraciones no genuinas	Vibraciones genuinas	Actividad
A_g	+1	+1	$R_x, R_y, R_z,$	$3m - 3$	Raman
A_u	+1	-1	$T_x, T_y, T_z,$	$3m - 3m_o - 3$	IR

Las series de núcleos equivalentes son $m_o = 0$ y $m = 16$, por lo que en total aparecen $45 A_g + 45 A_u = 90$ vibraciones. Las 6 vibraciones adicionales respecto de las 84 de los dos núcleos de benzamida considerados aislados, han de ser respectivamente: dos vibraciones de tensión del puente de hidrógeno, dos vibraciones de deformación del dímero dentro del plano, y dos fuera de él. De cada una de estas parejas hay una vibración A_g y otra A_u . Todas ellas son de esperar que aparezcan a frecuencias inferiores a 200 cm^{-1} , por lo que no podemos observarlas debido a nuestra limitación experimental (Ref 31, págs. 102 y 405).

Zona de 3.000 cm^{-1}

En esta región se encuentran las vibraciones de tensión N-H del grupo amida, así como las de tensión C-H del anillo aromático y armónicos y combinaciones de la zona de 1.600 cm^{-1} .

a. Vibraciones de tensión N-H

El comportamiento de las bandas asignadas a las vibraciones ν_{21} ; $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ y ν_{22} ; $\nu_s(\text{NH}_2)$, es paralelo en el sólido y en la disolución, presentándose en todo momento una mayor sensibilidad de la primera que de la segunda a la sustitución isotópica por ^{15}N , fenómeno común a otras amidas primarias idénticamente sustituidas (III. A 3; B 3). El valor de la relación $\Delta \nu_{as}(\text{NH}_2)/\Delta \nu_s(\text{NH}_2)$ en el sólido, es casi el mismo tanto en Nujol como en pastilla de BrK:

$$\text{a. en BrK} = \frac{9,5}{5,5} = 1,73 \quad \text{b. en Nujol} = \frac{5,7}{3,5} = 1,63$$

aunque la magnitud de los desplazamientos isotópicos es menor en Nujol que en pastilla (Tabla VIII). Es interesante observar que esta relación es algo menor que para el caso de la acetamida- ^{15}N en la que se llegaba a un valor de esta relación de 1,80 (pág 54), en pastilla de BrK.

Creemos que la razón se encuentra en que la asociación por puentes de hidrógeno en la red cristalina de la benzamida es más intensa que en la acetamida, afectando a todos los átomos de hidrógeno (75), por lo que las vibraciones ν_{21} y ν_{22} se llevarán a cabo con menos amplitud, afectándose más la ν_{21} que es la más deformante, con lo cual su desplazamiento disminuirá así como la relación $\Delta\nu_{as}(NH_2)/\Delta\nu_s(NH_2)$ alcanzándose el valor de 1,63 en Nujol. En pastilla, parece que el haluro debilita algo los puentes de hidrógeno, aumentándose los desplazamientos y la relación entre los mismos.

Esta mayor intensidad de los puentes de hidrógeno en la benzamida con respecto a la acetamida, ambas cristalizadas, se pone también de manifiesto en los valores relativos de las frecuencias absorción de las vibraciones debidas a tensión N-H:

	Acetamida	Benzamida (en Brk)
$\nu_{as}(NH_2)$	3.374,2 cm^{-1}	3.368,2 cm^{-1}
$\nu_s(NH_2)$	3.190	3.172,8

A 3.302 cm^{-1} aparece un pico débil cuyo desplazamiento se ha podido medir en BrK y que creemos que se debe atribuir en la forma:

$$3.302 \text{ cm}^{-1} (-12) = 2 \times 1.657,6 \text{ cm}^{-1} (-11,8)$$

donde los paréntesis representan el efecto isotópico observado y previsto respectivamente. Este sería el primer sobretono de la banda II de amida, de acuerdo con Miyazawa (77), ya que la combinación I + II que también ha sido propuesta (40), tendría un desplazamiento isotópico más pequeño. (Ver Tabla VIII).

En las disoluciones de Cl_3CH y S_2C saturadas, las dos bandas fuertes que aparecen en ambos casos ya asignadas a las vibraciones ν_{21} ; $\nu_{as}(NH_2)$ y ν_{22} ; $\nu_s(NH_2)$ en las moléculas libres, presentan las siguientes relaciones $\Delta\nu_{as}(NH_2)/\Delta\nu_s(NH_2)$:

$$\text{a. en Cl}_3\text{CH} = \frac{10,6}{5,0} = 2,12 \quad \text{b. en S}_2\text{C} = \frac{10,7}{5,3} = 2,02$$

que son valores esperados y concordantes con los obtenidos para formamida y acetamida (pág. 44).

Entre las dos bandas de $3.531,6 \text{ cm}^{-1}$ y 3.415 cm^{-1} , se ha podido observar para la benzamida disuelta en cloroformo un hombro débil a unos 3.505 cm^{-1} , pero sin que se haya podido medir con exactitud su desplazamiento isotópico. Por analogía con otras amidas primarias ha de ser asignado a la vibración de tensión asimétrica de NH_2 en las moléculas asociadas (9).

Por debajo de 3.400 cm^{-1} (Fig. 22), se observan indicios de bandas débiles pero no suficientemente intensas como para medir sus frecuencias o sus desplazamientos si los hubiese.

En sulfuro de carbono la solubilidad es menor, y sólo se han podido observar las bandas de 3.530 cm^{-1} y $3.412,5 \text{ cm}^{-1}$, e indicios de la banda de 3.500 cm^{-1} , cuyas asignaciones análogamente que en otros casos, ha de corresponder a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de NH_2 en las moléculas libres, y a la de tensión asimétrica de las moléculas asociadas, respectivamente.

Vibraciones de tensión C-H

De las seis vibraciones de tensión C-H que existen en el benceno, una se transforma en vibración de tensión C-X, anillo-sustituyente, en los derivados monosustituídos, que ha sido denominada como ν_{13} en unos casos (76), o como ν_{7a} en otros (73). De acuerdo con Lebas (76), la designaremos como ν_{13} . Nos ocuparemos de ella conjuntamente con la vibración de tensión C-N con la cual se acopla. (Vide infra).

En la zona de $3.110\text{--}3.000 \text{ cm}^{-1}$ aparecen seis bandas débiles que no son en absoluto sensibles a la sustitución con nitrógeno-15, por lo que se deberán a las vibraciones de tensión C-H del anillo aromático, así como a combinaciones

o armónicos de bandas no sensibles a la sustitución. No ha sido hecha con anterioridad ninguna asignación de las mismas. Si bien su estudio escapa al objetivo principal del tema, que es el grupo CONH_2 , hemos hecho una asignación de estas bandas por comparación con los datos bibliográficos de compuestos parecidos (73, 76, 78, 79), y nuestras atribuciones pueden verse en la Tabla VII.

Combinaciones y armónicos de la zona de $2.000\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$
y sus vibraciones fundamentales

Para poder identificar las vibraciones del grupo CONH_2 subyacentes a 1.000 cm^{-1} , es necesario en primer lugar asignar con exactitud las vibraciones de la zona debidas al anillo aromático. Esto puede hacerse merced al estudio de las bandas de la zona de $2.000\text{--}1.700\text{ cm}^{-1}$ cuyas vibraciones fundamentales se encuentran a menos de 1.000 cm^{-1} (80). Este estudio ha sido previamente realizado por Weckherlin y Lüttke (40), pero nuestros datos indican que es necesario revisarlo, ya que hemos encontrado dos bandas sensibles a la sustitución isotópica, a $925,2\text{ cm}^{-1}$ y $810,8\text{ cm}^{-1}$, asignadas por ello como de deformación C-H fuera del plano.

Hemos calculado todas las combinaciones binarias posibles de las frecuencias comprendidas entre 1.000 cm^{-1} y 700 cm^{-1} pero sin emplear los valores de 925 cm^{-1} ; $810,8\text{ cm}^{-1}$; $792,5\text{ cm}^{-1}$ ni $770,6\text{ cm}^{-1}$, puesto que estas bandas presentan efecto isotópico y por lo tanto en ellas ha de intervenir el grupo amida y no el anillo aromático. Tales combinaciones se recogen en la Tabla XI. Comparando los valores de las frecuencias de las bandas de la Tabla IX con las combinaciones calculadas en la Tabla XI, y teniendo en cuenta las asignaciones de Whiffen (80), para los derivados monosustituídos del benceno, se ha construido la columna B de la Tabla IX, en la que las letras "f, g, h, i, j", se corresponden respectivamente con los valores de la columna A.

TABLA XI. Combinaciones binarias de las frecuencias entre $1.000-700\text{ cm}^{-1}$

		j	h	i	g	f
		988	972	918	847	704
j	988	1.976				
h	972	1.960	1.944			
i	918	1.906	1.890	1.836		
g	847	1.835	1.819	1.765	1.694	
f	704	1.692	1.676	1.622	1.551	1.408

De esta manera quedan asignadas las cinco vibraciones fundamentales de deformación fuera del plano de la región de $1.000-700\text{ cm}^{-1}$, resultando, que la banda de 925 cm^{-1} , ha de corresponder a otro tipo de vibración o ser a su vez un armónico o combinación como indica su desplazamiento isotópico. Para identificar estas vibraciones "f, g, h, i, j", con la nomenclatura Wilson (81), hemos tomado como referencia las asignaciones de Whiffen para el tolueno (80) comparándolas con las de Fuson y col. (78), para este mismo compuesto, encontrando las equivalencias entre las letras "f, g, i, h, j" y las vibraciones ν_{11} , ν_{10a} , ν_{17b} , ν_{17a} y ν_5 respectivamente, con las cuales se ha construido la columna C de la Tabla IX. En la Tabla VII se encuentran las asignaciones individuales de cada banda en particular.

La banda de 704 cm^{-1} , que no había sido asignada anteriormente resulta ser simplemente la correspondiente a la vibración ν_{11} , que siempre da una banda fuerte en esta zona, acompañada de otra a menos frecuencia que ella en los derivados monosustituídos del benceno (82).

La banda de 925 cm^{-1} muestra un efecto isotópico de -1 cm^{-1} aproximadamente, pero al no haber ninguna vibración fundamental en esta zona que poderle atribuir, es preciso buscar un armónico o combinación que presente un efecto isotópico de este orden. Hay que tener en cuenta que además de las vibraciones listadas en la Tabla VII, quedan la ν_{10b} y la ν_{15} por debajo de 400 cm^{-1} , las cuales pueden interesar al grupo amida y presentar efecto isotópico. De todas las combinaciones binarias ensayadas, sólo nos parece factible la siguiente:

$$925\text{ cm}^{-1} = 704\text{ cm}^{-1} + 221\text{ cm}^{-1} (\nu_{11} + \nu_{10b})$$

que es análoga a la asignación hecha para la banda de 946 cm^{-1} en el espectro de la molécula de tolueno por Fuson y col. (78), y por Wilmshurst y col (79), si bien este emplea distinta nomenclatura. De aquí se desprende que la ν_{10b} , no registrada en nuestros espectros de benzamida, ni en los de otros autores, ha de encontrarse a unos 220 cm^{-1} , y se desplazará del orden de 1 cm^{-1} por efecto de la sustitución del nitrógeno-14 por nitrógeno-15.

Vibraciones con acoplamientos típicos de amida

Las bandas I y II de amida primaria (Capítulo III), han de contener las vibraciones $\nu_{23}; \nu(\text{C=O})$ y $\nu_{24}; \delta(\text{NH}_2)$, predominando la tensión C=O en la I y la deformación de NH_2 en la II. Pudiera esperarse también participación de tensión C-N en la banda I por analogía con los cálculos de distribución de energía hechos para otras amidas (25 y 26). La sensibilidad relativa de las bandas de la región de 1.600 cm^{-1} es en primera aproximación, la clave para su asignación.

En el sólido, tanto en BrK como en Nujol, la primera banda sensible a $1.657,6\text{ cm}^{-1}$ y 1.655 cm^{-1} respectivamente, se desplaza más que la segunda, a $1.624,2\text{ cm}^{-1}$ y 1.623 cm^{-1} respectivamente, (ver Tabla VIII), lo cual ha hecho ya asignar la primera a la banda II y la segunda a la banda I de amida (39), es decir, en orden inverso al que normalmente presentan las bandas I y II. Nosotros

creemos poder confirmar esto basados no sólo en la magnitud de los efectos isotópicos de estas bandas sino en los que presenta el armónico de 3.302 cm^{-1} , para el que se ha propuesto la asignación de $2 \times \text{II}$ (Vide supra).

Las asignaciones de las bandas I y II, en el orden normal de aparición (40), parece así aclarado que se debía únicamente a haber medido los efectos isotópicos con un instrumento de poca precisión que daba valores de los desplazamientos iguales para ambas bandas.

En disolución de cloroformo (Fig. 23), los desplazamientos de las bandas de $1.677,8\text{ cm}^{-1}$ y $1.587,7\text{ cm}^{-1}$ indican juntamente con su intensidad relativa que a la de mayor frecuencia ha de corresponder mayor participación de la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$, y a la de menor frecuencia, mayor participación de la de deformación de NH_2 , con lo cual quedan confirmados los resultados de Kniseley y col. (39), y Pinchas y col. (74), ambos en disolución.

En resumen, se puede dar por buena la suposición de que el orden de aparición de las Bandas I y II de la benzamida disuelta es el normal, en tanto, que en el sólido están invertidas. Basados en estos datos, no se pueden hacer deducciones sobre la participación de la vibración de tensión $\text{C}-\text{N}$ en la banda I de amida.

Acoplamiento $\text{C}'\text{CN}$

Acerca de las vibraciones de tensión $\text{C}-\text{N}$ y de tensión anillo-sustituyente, no se ha hecho anteriormente ninguna mención de posibles acoplamientos.

En el espectro de benzamida sólida (Fig. 21), aparecen dos bandas muy interesantes a las frecuencias de $1.400,7\text{ cm}^{-1}$ y $1.141,9\text{ cm}^{-1}$ en pastilla de BrK y a $1.400,1\text{ cm}^{-1}$ y 1.142 cm^{-1} en Nujol , cuyos desplazamientos isotópicos pueden verse en la Tabla VIII, y que han sido atribuidas respectivamente a la vibración de tensión $\text{C}-\text{N}$, más o menos acoplada con la de tensión $\text{C}=\text{O}$, y a la tensión anillo sustituyente acoplada con la de deformación $r(\text{NH}_2)$, (39 y 40). Nuestra interpretación es distinta.

De acuerdo con Pinchas y col. (74), los desplazamientos isotópicos en benzamida - ^{18}O , indican que no hay acoplamientos entre las vibraciones $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{C=O})$, lo cual está de acuerdo con nuestros resultados en formamida - ^{15}N (III. A, 3). Así pues tenemos en principio la vibración $\nu(\text{C-N})$ pura, que debe situarse a unos 1.300 cm^{-1} , ya que en formamida líquida aparece a $1.305,7\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo en la benzamida fundida, según datos de Weckherlin y Löttke (40), aparece a unos 1.381 cm^{-1} , y en el sólido, como hemos visto, a 1.400 cm^{-1} .

Por otra parte la vibración ν_{13} , equivalente a la $\nu(\text{C-X})$ se ha calculado por Schmid (73) a 1.299 cm^{-1} para el tolueno, apareciendo en dicho compuesto a 1.211 cm^{-1} (78 y 79), y debiendo aparecer a esta frecuencia en la benzamida o a una muy poco superior, por poseer el enlace $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}'$ un ligero carácter de doble enlace procedente de la resonancia:



Según esto, la vibración $\nu(\text{C-X})$ aparece en la benzamida a muy baja frecuencia, todo lo cual sugiere que la situación real sea la de acoplamiento entre las dos vibraciones $\nu(\text{C-N})$ y tensión C-X que en este caso es la $\nu(\text{C'-C})$, lo cual explicaría la sensibilidad de las bandas a $1.141,9\text{ cm}^{-1}$ y 1.142 cm^{-1} de manera análoga a como ocurre en la acetamida (III. B, 3), por acoplamiento C'CN , resultando una vibración de tensión asimétrica ν_{25} ; $\nu_{\text{as}}(\text{C'CN})$ y otra simétrica ν_{26} ; $\nu_{\text{s}}(\text{C'CN})$.

En ningún caso, acetamida o benzamida, hay que confundir el acoplamiento C'CN con un fenómeno de resonancia Fermi, ya que este término se reserva para los casos en que la diferencia entre las energías de los dos niveles originales es muy pequeña. Sin embargo el fenómeno del "alejamiento" o "repulsión"

de los niveles, es una consecuencia general de la regla de "no entrecruzamiento" (non-crossing rule) que es aplicable siempre que dos funciones se combinan para dar dos autofunciones definidas por dos combinaciones lineales de las primeras.

En disolución no se ha podido medir más que la frecuencia de la banda de $1.372,2 \text{ cm}^{-1}$, que presenta un desplazamiento de $-4,7 \text{ cm}^{-1}$. No se ha podido registrar la banda de 1.142 cm^{-1} para comprobar la existencia de este mismo acoplamiento en disolución, sin embargo comparando con la formamida que presenta la banda de tensión C-N a la frecuencia de 1.296 cm^{-1} en disolución de cloroformo, con un desplazamiento de -7 cm^{-1} , parece deducirse que la disminución de sensibilidad se deba al acoplamiento con la vibración $\nu(\text{C}'-\text{C})$ que no ha de afectarse por la sustitución isotópica.

Otras vibraciones de deformación de NH_2

La vibración $\nu_{27}; r(\text{NH}_2)$ ha sido asignada a la banda de 1.122 cm^{-1} en estudios anteriores (39 y 40), y su desplazamiento medio por nosotros es del mismo orden que el obtenido para esta vibración en compuestos similares por lo que se confirma tal asignación.

La deformación del NH_2 fuera del plano $\nu_{28}; t(\text{NH}_2)$ asignada a 1.261 cm^{-1} por Weckherlin y Lüttke (40), creemos que debe buscarse en la zona de 700 cm^{-1} como en las otras amidas primarias de este trabajo (III. B, 3; D, 3), no obstante en dicha zona aparecen bandas muy intensas en el espectro infrarrojo de la benzamida, por lo que dicha vibración puede quedar enmascarada por las demás.

En cuanto a la $\nu_{29}; w(\text{NH}_2)$, la asignación a la banda de 636 cm^{-1} por Kniseley y col (39), nos parece poco probable ya que a este tipo de vibración ha de corresponder una banda de absorción de intensidad débil o media y de aspecto redondeado como es el caso de formamida, acetamida, etc, razón por la que

creemos que la asignación debe hacerse a la banda de $650,7 \text{ cm}^{-1}$ según se ha sugerido también (40). Hemos podido medir el desplazamiento isotópico de esta banda que no se había obtenido anteriormente y que indica tratarse de una vibración que afecta al nitrógeno, siendo el orden de magnitud parecido al de otras amidas primarias, (III. B, 3; D, 3; E, 3), lo cual unido a su forma (Fig. 21) confirma su asignación a la vibración $\nu_{29}; w(\text{NH}_2)$.

Queda por asignar la banda de 1.244 cm^{-1} que debe de ser originada por un armónico o sobretono, ya que no queda ninguna vibración fundamental en dicha zona que poderle atribuir. El efecto isotópico indica que ha de incluir alguna vibración del grupo amida sensible a la sustitución lo que hace probable que se la atribuya en la forma:

$$1.244 \text{ cm}^{-1} (-2) = 636 \text{ cm}^{-1} + 615 \text{ cm}^{-1} (-2,5)$$

equivalente a $\nu_{30}; \Delta s + \nu_{6b}$. Los paréntesis representa los efectos isotópicos observado y calculado respectivamente (ver Tabla VIII).

Vibraciones de deformación de esqueleto del grupo $-\text{CONH}_2$

La molécula de benzamida posee tres vibraciones de deformación de esqueleto del grupo amida, dos dentro del plano del mismo, y una fuera de él. Respectivamente $\nu_{30}; \Delta s$, $\nu_{31}; \Delta as$ y $\nu_{32}; \Gamma$.

Comparando la molécula de benzamida con la de acetamida, vemos que el sistema $\text{C}'\text{CON}$ ha ganado en rigidez debido a la gran masa del sustituyente C_6H_5- , lo cual se traduce en un aumento de la frecuencia de las vibraciones de esqueleto que afectan al enlace $\text{C}'-\text{C}$, que son las Δas y Γ . (Ver Fig. 24).

La vibración $\nu_{30}; \Delta s$, pseudosimétrica, apenas si interesa al carbono C' , unido al grupo amida por lo que ha de aparecer a una frecuencia próxima a las que presenta en acetamida o formamida, (constituye una frecuencia de grupo)

respectivamente $570,5 \text{ cm}^{-1}$ en pastilla de BrK, y $577,5 \text{ cm}^{-1}$ en disolución de cloroformo, con efectos isotópicos de $-2,5 \text{ cm}^{-1}$. En la benzamida aparecen dos bandas próximas a estas frecuencias a 636 cm^{-1} y $529,4 \text{ cm}^{-1}$ con desplazamientos del mismo orden (Tabla VIII), que pudieran atribuírsele, pero sin embargo la banda de $529,4 \text{ cm}^{-1}$ ha de asignarse a la vibración de anillo ν_{6a} sensible al sustituyente, que aparece a esta frecuencia en los bencenos monosustituídos, (4, 16, 20, 23), por lo que asignamos la vibración Δ_s a la banda de 636 cm^{-1} , desechando definitivamente la asignación de $w(\text{NH}_2)$ que se había propuesto para ella (39).

Por encima de esta frecuencia aparecen tres bandas sensibles a la sustitución por nitrógeno-15 (Tabla VIII), en las que hay que buscar las vibraciones Δ_s y Γ . La banda de $770,6 \text{ cm}^{-1}$ que apenas presenta efecto isotópico, creemos que más que ser debida a una vibración del grupo amida lo sea a la vibración de anillo ν_1 sensible al sustituyente, que aparece en el tolueno a 786 cm^{-1} (78 y 79) y a 733 cm^{-1} en el bifenilo (83), quedando la Δ_s y la Γ para decidir entre las bandas de $810,8 \text{ cm}^{-1}$ y $792,5 \text{ cm}^{-1}$. De estas dos vibraciones, la más sensible a la sustitución por nitrógeno-15 en el caso de la acetamida, era la vibración Γ , siéndolo menos la vibración Δ_s , razón por la que decidimos asignar la primera a la banda de $792,5 \text{ cm}^{-1}$ confirmando la asignación previa hecha por Weckherlin y Lüttke (40), y la Δ_s a la banda de $810,8 \text{ cm}^{-1}$, con lo cual quedan asignadas todas las vibraciones de deformación de esqueleto del grupo amida, excepto la de torsión $t(\text{C}'-\text{C})$, que es de esperar que aparezca a menos de 400 cm^{-1} , y no será posible observarla con nuestro instrumental.

Otras vibraciones de anillo aromático

A continuación resumimos brevemente las asignaciones hechas por nosotros de las vibraciones de anillo aromático insensibles a la sustitución por nitrógeno-15.

Las vibraciones ν_{8a} y ν_{8b} , a 1.605 cm^{-1} y 1.578 cm^{-1} respectivamente, las hemos asignado en este orden de acuerdo con Lebas (76) y Green (84), aunque en algunos casos se ha supuesto que están en orden inverso (73 y 79).

De acuerdo con las correlaciones generales para anillos bencénicos monosustituídos (76), se pueden asignar sin lugar a dudas las vibraciones ν_{19a} y ν_{19b} amén de ν_3 , tal y como se alistan en la Tabla VII. La vibración ν_{14} asignada por Green (84) para los benzoatos a 1.310 cm^{-1} , ha sido asignada por nosotros a la banda de 1.312 cm^{-1} , ya que en la zona de $1.420\text{--}1459\text{ cm}^{-1}$ (76), no aparece en benzamida ninguna banda que poder asignar en esta región a la vibración ν_{14} .

Para las vibraciones ν_{9a} y ν_{9b} sólo hay una banda a $1.179,9\text{ cm}^{-1}$ con un hombro a 1.172 cm^{-1} que les son asignados respectivamente. Siguiendo los mismos criterios hemos asignado las vibraciones ν_{18b} , ν_{18a} , ν_{12} y ν_4 alistas en la Tabla VII. La vibración ν_{6b} , insensible al sustituyente, la hemos asignado a la banda de 615 cm^{-1} , por comparación con el tolueno en el que aparece a 622 cm^{-1} (73, 78, 79), bifenilo a 606 cm^{-1} (83), benzoatos a 617 cm^{-1} (84), etc. y análogamente refiriéndonos a los mismos compuestos hemos asignado la ν_{6a} , a la banda de $529,4\text{ cm}^{-1}$. Esta última presenta un acusado efecto isotópico ya que es sensible al sustituyente e implica vibración del grupo amida.

En esta zona, sólo queda por asignar la banda de $412,6\text{ cm}^{-1}$ atribuible a la vibración ν_{16b} , sensible al sustituyente que puede explicar la sensibilidad de la banda (Tabla VIII), cosa que no ocurre con la ν_{16a} . Esta última no se ve en el espectro infrarrojo pero Weckherlin y Lüttke informan de una frecuencia Raman a 380 cm^{-1} , que podría corresponderle. La vibración ν_{10b} , ha sido sugerida por nosotros alrededor de 220 cm^{-1} admitiendo que el pico de 925 cm^{-1} sea asignable a la combinación $\nu_{11} + \nu_{10b}$, y por último de la vibración ν_{15} no hay ninguna información acerca de su posición.

En total, de las 42 vibraciones de la molécula de benzamida quedan sin verse 3 que aparecen por debajo de 400 cm^{-1} hasta donde llega el límite espectral de nuestro equipo

4. Aplicación de la regla isotópica del producto

En la molécula de benzamida para la que hemos supuesto un grupo puntual de simetría C_1 , solamente existen vibraciones pertenecientes a la única clase de simetría A. La regla isotópica del producto no indicará nada acerca de las asignaciones relativas de las bandas que sufren desplazamiento isotópico, su única finalidad, es comparar el valor experimental con el teórico para tener una confirmación de que la magnitud de los efectos isotópicos medidos son los correctos.

Orientamos la molécula en la forma de la Figura 25, y tomamos los datos geométricos de Penfold y White (75) indicados en el apartado III. C, 1 en los que hemos supuesto la distancia $N-H = 1.02\text{ Å}$, análogamente como en la molécula de acetamida (26), y la distancia $C-H = 1.064\text{ Å}$ (Ref 5, pág 226). El plano del anillo aromático coincide con el XZ.

El centro de masas de la molécula normal se encuentra en la posición $(x_o, y_o, z_o) \equiv (0,022; 0,011; -1,67)\text{ Å}$, y el de la molécula isotópica, en la posición $(x_o^i, y_o^i, z_o^i) \equiv (0,030; 0,015; -1,65)\text{ Å}$. Los momentos de inercia con estas coordenadas, referidos al centro de masas mediante el teorema de Steiner, son los siguientes:

$$I_x = 326,7 \text{ u.a.m Å}^2$$

$$I_y = 357,4$$

$$I_z = 42,1$$

$$I_x^i = 332,2 \text{ u.a.m Å}^2$$

$$I_y^i = 364,2$$

$$I_z^i = 43,4$$

Hacemos la aproximación de tomar estos valores como los momentos de inercia propios, puesto que el centro de masas se encuentra prácticamente en el eje Z y además la comparación con el valor experimental no puede ser rigurosa porque hay vibraciones no observadas que no entrarán a formar parte de los productos $\prod(\nu^i/\nu)$: ν_{10b} , ν_{15} y $t(C'-C)$.

El único valor calculado para la clase de simetría A es el siguiente:

$$\prod(\nu^i/\nu) = \sqrt{\frac{14^3}{15^3} \cdot \frac{122^3}{121^3} \cdot \frac{332,2}{326,7} \cdot \frac{364,2}{357,4} \cdot \frac{43,4}{42,1}} = 0,944$$

Tomamos los valores experimentales medidos en pastilla de BrK ya que las distancias interatómicas empleadas en el cálculo teórico son precisamente las calculadas para el compuesto sólido (75). El valor experimental para el único tipo de simetría que hay, A, es:

$$\prod(\nu^i/\nu) = \frac{(3359,1)(3167,3)(1651,7)(1622,7)(1394,3)(1139,6)}{(3368,2)(3172,8)(1657,6)(1624,2)(1400,7)(1141,9)} \times$$

$$\times \frac{(1115,4)(809,3)(790)(770,2)(648,7)(633,4)(527,2)(411,5)}{(1122,2)(810,8)(792,5)(770,6)(650,7)(636)(529,4)(412,6)} = 0,959$$

La vibración 10b se ha supuesto a unos 220 cm^{-1} con un desplazamiento del orden de -1 cm^{-1} , (III. C, 3), lo cual rebajaría el cociente anterior al valor:

$$0,959 \times \frac{220}{221} = 0,954$$

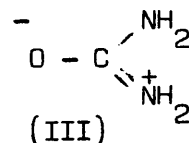
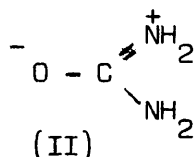
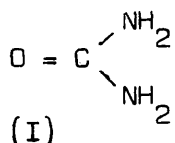
Las dos vibraciones restantes ν_{15} y $t(C'-C)$ que también han de aparecer por debajo de 400 cm^{-1} , serán sensibles a la sustitución isotópica, lo cual rebajaría aun más el valor experimental $\prod(\nu^i/\nu)$ acercándose al teórico 0,944. En líneas generales se puede observar que hay confirmación de que los

desplazamientos medidos son correctos ya que no están demasiado alejados los valores experimentales y teóricos antes mencionados, lo cual es especialmente interesante si se tiene en cuenta que existe un cierto número de bandas sobre todo por debajo de 1.000 cm^{-1} , en las que el valor del desplazamiento es muy pequeño y es de esperar más error en las medidas.

III. D Urea $^{14}\text{N}\text{ }^{14}\text{N}$; $^{14}\text{N}\text{ }^{15}\text{N}$ y $^{15}\text{N}\text{ }^{15}\text{N}$

1. Antecedentes

Las primeras investigaciones del espectro vibracional de la urea fueron realizadas por Ananthakrishnan (61) y por Reitz y Wagner (62), que obtuvieron el espectro Raman de urea en forma de polvo cristalino. Estos autores ya suponen la resonancia entre las formas canónicas:



y el primero de ellos suponen que dos bandas a las frecuencias de 3.434 cm^{-1} y 3.353 cm^{-1} , se deben al grupo $-\text{NH}_2$ en tanto que otras dos a las frecuencias de 3.324 cm^{-1} y 3.246 cm^{-1} se deben al grupo $=\text{NH}_2^+$ de las estructuras II y III. En general no se proponen asignaciones concretas de las bandas observadas.

El espectro infrarrojo de urea fue primeramente obtenido por Stewart (85), en pastilla de BrK, realizando la primera asignación de sus vibraciones fundamentales. En la Tabla XII se puede ver el resumen de las mismas. En este trabajo se toma el plano de la molécula como el YZ, y respecto de estos ejes se denominan las especies o clases de simetría del grupo C_{2v} . Se hace notar que en la

zona de 3.000 cm^{-1} , además de la banda que asigna como de tensión N-H sitúa cuatro vibraciones fundamentales en las dos bandas siguientes. Se distinguen dos bandas asignadas a $r(\text{NH}_2)$ y hay que señalar además, la asignación de las vibraciones fuera del plano de deformación de NH_2 , poniendo el $w(\text{NH}_2)$ a mayor frecuencia que el $t(\text{NH}_2)$.

Badger y Waldron (14 y 15), han demostrado que las dos bandas fuertes que Stewart sitúa a 3.436 cm^{-1} y 3.333 cm^{-1} son dos dobletes que contiene cada uno dos componentes opuestamente polarizadas, por lo que en cada una de ellas se han de contener dos vibraciones fundamentales de tensión de N-H de distinto tipo de simetría. La banda restante a 3.268 cm^{-1} puede ser originada por una combinación o armónico de la zona de 1.600 cm^{-1} reforzándose su intensidad por resonancia Fermi con las vibraciones fundamentales de tensión N-H.

Yamaguchi y col. (27), con la misma orientación de ejes indicada anteriormente han calculado las vibraciones normales de urea y urea- d_4 para las vibraciones dentro del plano de la molécula, usando una función de energía potencial del tipo de Urey-Bradley, y calculando la distribución de la energía potencial de las vibraciones entre las coordenadas de simetría empleadas. En la Tabla XII se muestran las asignaciones indicando la vibración predominante en cada caso. Los puntos más importantes son: el acoplamiento de las vibraciones $\nu(\text{C=O})a_1$ y $\delta(\text{NH}_2)a_1$ dando dos bandas de absorción en las que predomina la deformación de NH_2 en la de mayor frecuencia y la tensión de C=O en la de menor frecuencia. Se calcula también una sensible participación de la vibración $\nu_s(\text{NCN})$ en la primera de ellas. Ambas vibraciones $r(\text{NH}_2)a_1$ y b_1 , se asignan a una sola banda en vez de a dos distintas. En general todas las vibraciones de la molécula de urea se encuentran fuertemente acopladas entre sí.

Kutzelnigg y Mecke (18), han estudiado el espectro infrarrojo y Raman de urea cristalizada y en disolución principalmente en conexión con el

estudio de la formación de compuestos de inclusión y la modificación del sistema cristalino. El plano de la molécula se hace coincidir con el XZ en vez de con el YZ de otros autores. Sus asignaciones para las vibraciones de la molécula aislada se recogen también en la Tabla XII, siendo de destacar lo siguiente: en la zona de 3.000 cm^{-1} se han asignado las cuatro vibraciones de tensión N-H, a las dos bandas fuertes de la zona dejando las más débiles a menor frecuencia para combinaciones o armónicos de la zona de 1.600 cm^{-1} reforzados por resonancia Fermi con las vibraciones fundamentales de tensión N-H, lo mismo que en casos de compuestos parecidos (14-18). No se hace mención del acoplamiento entre las vibraciones $\nu(\text{C=O})a_1$ y $\delta(\text{NH}_2)a_1$. Las vibraciones de deformación fuera del plano del grupo NH_2 se asignan sin especificar entre $t(\text{NH}_2)$ y $w(\text{NH}_2)$. En general las demás asignaciones coinciden con las anteriores como se puede observar en la citada Tabla XII.

Piasek y Urbanski (86), han encontrado que en la urea recientemente cristalizada a partir de agua o alcohol, aparece una banda a 1.650 cm^{-1} que se encuentra también presente en los compuestos de inclusión y desaparece al cabo de unos días. Se ha atribuido a la vibración de tensión C=N de una de las formas en resonancia de la urea.

Laulicht y col. (87), han llevado a cabo el estudio de los efectos isotópicos del ^{18}O sobre el espectro infrarrojo de urea sólida en Nujol y en disolución de $\text{SO}(\text{CH}_3)_2/\text{Cl}_4\text{C}$ en la proporción de 1/3. Sus conclusiones basadas en la magnitud de los desplazamientos isotópicos indican que las tres bandas a 1.682 cm^{-1} , 1.626 cm^{-1} y 1.602 cm^{-1} son de naturaleza distinta, participando la vibración de tensión C=O más en la de 1.602 cm^{-1} que en la de 1.682 cm^{-1} y no tomando parte absolutamente en la de 1.626 cm^{-1} . En disolución el orden se invierte apareciendo una banda a 1.686 cm^{-1} sensible a la sustitución por ^{18}O , y otra a 1.617 cm^{-1} que no lo es, por lo que se deduce que prácticamente en estas condiciones no se da el acoplamiento entre las vibraciones $\nu(\text{C=O})a_1$ y $\delta(\text{NH}_2)a_1$. Asimismo

se ha encontrado una cierta participación de tensión $C=O$ en la banda de 1.150 cm^{-1} .

Nefedov y Fialkovs'ka (88), han estudiado el espectro de urea cristalina a $20 \text{ }^{\circ}\text{K}$ en la zona de $1.000-700 \text{ cm}^{-1}$, operando con luz polarizada y encontrando dos espectros diferentes según la orientación del vector eléctrico respecto a los ejes de la celdilla elemental.

La estructura de la molécula de urea, fue primeramente determinada por Wyckoff y Corey por difracción de rayos X (89), y posteriormente por Vaughan y Donohue (90), cuyos datos son los siguientes:

$C=O$.	$1.262 \pm 0,011 \text{ \AA}$	NCN .	$118^{\circ} \pm 0,9$
$C-N$.	$1.335 \pm 0,009$	NCO .	$121^{\circ} \pm 0,45$

Los átomos $OCNN'$ se encuentran en un mismo plano. No se obtienen datos sobre la posición de los átomos de hidrógeno.

La planaridad total de la molécula ha sido establecida por Badger y Waldron (14), por estudio del espectro infrarrojo de urea cristalizada y por Andrew y Hyndman (91), por resonancia nuclear magnética, encontrándose que todos los átomos de la molécula se encuentran en un mismo plano.

Worsham y col. (92), han encontrado igual conclusión mediante difracción de neutrones, calculando:

CNH .	120°
$N-H$.	$0,99 \text{ \AA}$

Como objetivo de nuestro estudio, tenemos en primer lugar llevar a cabo en lo posible una comprobación de los datos de distribución de energía potencial de las vibraciones normales propuestas por Yamaguchi (27), para confirmar la naturaleza de las bandas características de amida primaria en esta diamida.

Es de especial interés el poder asignar aquellas vibraciones que aun no están aclaradas principalmente las de deformación de NH_2 fuera del plano pertenecientes al tipo de simetría B_2 activas en el infrarrojo.

Asimismo para confirmar la asignación de un grupo de bandas a un determinado tipo de simetría llevaremos a efecto la aplicación de las reglas isotópicas del producto y de la suma.

Para ello han sido registrados los espectros infrarrojos de urea patrón con los dos átomos de nitrógeno ^{14}N , de urea $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ en la que el isótopo ^{15}N se encuentra en uno de los grupos NH_2 en una proporción del 95 %, y de urea $^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ en la que ambos grupos NH_2 contienen el isótopo ^{15}N en una proporción del 95 % de riqueza. Se han empleado como en otros casos el instrumental y métodos de medidas descritos en el Capítulo II.

2. Resultados experimentales

En pastilla de BrK se han registrado los espectros en todo el intervalo de frecuencias de $4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 27). Como en otros casos se ha puesto de manifiesto la necesidad de preparar pastillas con un grado de dispersión de la muestra lo mayor posible, para lo cual después de reducida la muestra en el mortero de ágata a un tamaño muy fino, se va agregando el BrK en pequeñas porciones para hacer más homogénea la mezcla. Sólo así se resuelven las tres bandas por encima de 1.500 cm^{-1} que con pastillas preparadas por pulverizado conjunto se presentan como dos únicamente. El espectro que aparece es el mismo para las dos ureas simétricas, teniendo los dos nitrógenos iguales, pudiéndose medir con exactitud las frecuencias y desplazamientos isotópicos de sus bandas de absorción. Las bandas de 1.054 cm^{-1} , 712 cm^{-1} y 527 cm^{-1} por ser débiles y muy anchas, presentan mayor error en la medida.

El espectro de la urea asimétrica con un átomo de nitrógeno distinto del otro, se distingue de los anteriores en que la banda que en urea normal aparece a $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ se desdobra en dos apareciendo un hombro que no llega a resolverse totalmente por la parte de menor frecuencia. Para comprobar su aparición y posición se han registrado los espectros de seis pastillas diferentes, encontrándose presente en todas pero sin resolverse tan claramente como en el caso de la tiourea que veremos más adelante (III. E, 2).

En Nujol se han obtenido los espectros de los tres compuestos isotópicos cubriendo las zonas de absorción del agente dispersante con perclorobutadieno. El comportamiento es el mismo que en pastilla de BrK, pero sin embargo la banda de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ se resuelve aún peor que en pastilla apareciendo el componente de menor frecuencia en forma de un hombro muy poco acusado.

Se prepararon disoluciones saturadas de cada uno de los tres compuestos en 11'22'tetracloroetano a la temperatura de 25°C . Se registró el espectro infrarrojo de las mismas en la zona de $4.000-3.000 \text{ cm}^{-1}$ con células de 5 mm de espesor (Fig. 28), siendo el disolvente transparente de $3.550-3.350 \text{ cm}^{-1}$ y apareciendo así sólo las bandas fuertes que se ven en la figura. Calentando el disolvente bajo lámpara se consigue una mayor solubilidad y aparecen las bandas débiles características de amidas primarias con asociación (8). Todas las frecuencias medidas se recogen en la Tabla XIII. La zona de $1.800-1.350 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 29), se ha registrado empleando células de 1 mm de espesor, obteniéndose para los tres compuestos la misma forma de la curva. No hay indicios de desdoblamiento en la banda de 1.414 cm^{-1} cuando está sustituido uno sólo de los nitrógenos por el isótopo ^{15}N .

A la concentración de las disoluciones saturadas a 25°C no hay indicios de desdoblamiento de la banda de $1.693,8 \text{ cm}^{-1}$ que es la que tiene más carácter de tensión $\text{C}=\text{O}$, como ocurre en el caso de la acetamida, sino que aparece sólo un componente.

TABLA XIII. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de urea

Pastillas de BrK				Nujol mull.			
$\nu^{14}\text{N cm}^{-1}$	ϵ	$\Delta\nu'$ $\nu^{14}\text{N}/\nu^{14,15}\text{N}$	$\Delta\nu''$ $\nu^{14}\text{N}/\nu^{15,15}\text{N}$	$\nu^{14,15}\text{N cm}^{-1}$	ϵ	$\Delta\nu'$ $\nu^{14,15}\text{N}/\nu^{14,15,15}\text{N}$	$\Delta\nu''$ $\nu^{14,15,15}\text{N}/\nu^{14,15,15}\text{N}$
3.443,6	$\pm 0,5$	- 4,9	1,0014	- 9,5	1,0027	3.443,2	$\pm 0,5$ - 5,1 1,0015 - 9,8 1,0028
3.346,2	$\pm 0,5$	- 5	1,0015	- 10	1,0030	3.346,2	$\pm 0,5$ - 5,4 1,0016 - 9,9 1,0029
3.258	± 1			- 13	1,0040	3.258,5	± 1 - 14 1,0043
1.682,2	$\pm 0,1$	- 3,2	1,0019	- 4,3	1,0025	1.682,1	$\pm 0,1$ - 2,9 1,0017 - 4,1 1,0024
1.625,6	$\pm 0,1$	- 5,7	1,0035	- 8,7	1,0053	1.625	$\pm 0,1$ - 5,5 1,0034 - 9,2 1,0056
1.601,3	$\pm 0,1$	- 1,5	1,0009	- 2,3	1,0014	1.599,6	$\pm 0,1$ - 1 1,0006 - 2 1,0013
1.462,8	$\pm 0,1$	- 1,7	1,0015	- 3,5	1,0024	1.462,5	$\pm 0,1$ - 1,7 1,0016 - 3,6 1,0024
		- 17,4	1,012			sh	
1.155,8	$\pm 0,1$	- 2,2	1,0019	- 5,1	1,0044	1.155,8	$\pm 0,1$ - 2,5 1,0021 - 5,3 1,0046
1.054	± 1			- 10	1,0095		
1.001,8	$\pm 0,1$	- 10,8	1,0108	- 21,1	1,0215	1.002	$\pm 0,1$ - 10,2 1,0102 - 21,4 1,0218
787,4	$\pm 0,1$	- 1,4	1,0018	- 1,8	1,0023	788	$\pm 0,1$ - 1,3 1,0017 - 1,5 1,0019
712	± 1	0	1,0000	0	1,0000	712	± 1 0 1,0000 0 1,0000
572,9	$\pm 0,1$	- 2,5	1,0044	- 5,1	1,0089	572,8	$\pm 0,1$ - 2,6 1,0045 - 5,3 1,0095
558	$\pm 0,1$	- 3,2	1,0057	- 6,3	1,0114	558	$\pm 0,1$ - 3,5 1,0062 - 6,4 1,0115
527	± 1			- 2,5	1,0047	525	± 1 - 2,5 1,0048

TABLA XIII. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas dR de urea (Cont)

Disolución en tetracloroetano				Disolución en SO(CH ₃) ₂ /Cl ₄ C					
$\nu^{14}\text{N cm}^{-1}$	ϵ	45°	$14,15^\circ\text{N}$	$15''$	$14,15,15^\circ\text{N}$	14°N cm^{-1}	ϵ	$14,15,15^\circ\text{N}$	
3.529,5	$\pm 0,5$	-4,7	1,0013	-9,5	1,0027	3.511	$\pm 0,5$	-9,5	1,0027
3.501	$\pm 0,5$			-9,5	1,0027	3.431	$\pm 0,5$	-9,5	1,0027
3.420	$\pm 0,5$	-4,5	1,0013	-9,5	1,0028	3.341,5	$\pm 0,5$	-9,5	1,0028
3.355	± 2			-10	1,0030	3.281,5	$\pm 0,5$	-9,5	1,0029
3.230	± 2			-10	1,0031	3.206,5	$\pm 0,5$	-9,5	1,0030
1.693,8	$\pm 0,1$	-1,5	1,0009	-3,4	1,0020	1.684,6	$\pm 0,1$	-3,3	1,0020
1.599,5	$\pm 0,1$	-5,2	1,0031	-9,5	1,0059	1.615,3	$\pm 0,1$	-10	1,0062
1.414	$\pm 0,1$	-2	1,0014	-4	1,0028				

Empleando un medio disolvente mixto de 25 % de contenido en $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ y 75 % de Cl_4C , se prepararon disoluciones de la urea normal y doblemente sustituida con una concentración de 5 mg/ml registrándose los espectros de las regiones de $3.700\text{--}3.100\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 30), y de $1.760\text{--}1.520\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 31). En la primera de estas el aspecto de la curva indica una fuerte asociación de los grupos NH_2 que en este caso se orientarán hacia las moléculas fuertemente polares del dimetilsulfóxido. En la zona de 1.600 cm^{-1} , la curva es semejante a la que aparece en disolución de 11'22'tetracloroetano (Fig. 29), no obstante hay un efecto de acercamiento de las dos bandas, es decir, la primera se encuentra ahora a menor frecuencia y la segunda se encuentra a mayor frecuencia.

3. Discusión de los resultados

La molécula de urea es totalmente plana, según se ha confirmado por diferentes métodos (89 -92). Según que los dos átomos de nitrógeno sean iguales como en los casos de $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{14}\text{NH}_2$ y $^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ o bien sean diferentes como en el caso de la urea $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, pertenecerá a los grupos puntuales de simetría C_{2v} o C_s respectivamente.

La orientación de ejes elegida se representa en la Figura 26. Para las dos ureas citadas de simetría C_{2v} , los caracteres de simetría, número de vibraciones y actividad de las mismas, se representan con la nomenclatura de Herzberg (32), en la Tabla XIV.

TABLA XIV. Caracteres de simetría del grupo C_{2v}

C_{2v}	I	C_{2z}	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Vibraciones no genuinas	Vibraciones genuinas	Actividad
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z	$3m+2m_{xz}+2m_{yz}+m_o-1$	IR y Ra
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	$3m+m_{xz}+m_{yz}-1$	Ra
B_1	+1	-1	+1	-1	T_x, R_y	$3m+2m_{xz}+m_{yz}+m_o-2$	IR y Ra
B_2	+1	-1	-1	+1	T_y, R_x	$3m+m_{xz}+2m_{yz}+m_o-2$	IR y Ra

Las series de núcleos equivalentes son: en posición **general** $m = 0$, en el plano XZ $m_{xz} = 3$, en el plano YZ $m_{yz} = 0$ y en el eje $m_o = 2$. El número total de vibraciones genuinas es de $3N - 6 = 18$ que según lo anterior se distribuyen en la forma $7A_1 + 2A_2 + 6B_1 + 3B_2$.

En el caso de la urea de simetría C_s , orientamos los ejes de modo que el plano de la molécula sea ahora el XY, cambiando los ejes en la forma $Z = Y$ e $Y = Z$. La tabla III en la página 33, representa las características de este grupo de simetría C_s . Las series de átomos equivalentes son ahora, en el plano de la molécula $m_o = 8$ y fuera de él $m = 0$. El número total de vibraciones genuinas sigue siendo 18, que ahora se distribuirán en la forma: $13A' + 5A''$. La correlación entre los tipos de simetría del grupo C_{2v} y los grupos C_s , como consecuencia de la disminución de simetría es: (ref. 32, pág. 237).

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
C_s	A'	A''	A'	A''

No obstante al referirnos a cada vibración concreta indicaremos siempre el tipo de simetría de la misma en la molécula normal de urea que es de simetría C_{2v} , aunque teniendo en cuenta que en la urea $^{14}NH_2CO^{15}NH_2$ sería de distinto tipo. En la Figura 32 se representan gráficamente las vibraciones normales de urea construídas, las de tipo A_1 y B_1 , de acuerdo con las coordenadas de simetría dadas por Yamaguchi y col. (27), y numeradas por razones de coherencia análogamente a Stewart (85).

Región de 3.000 cm^{-1}

Aparecen aquí las vibraciones de tensión N-H y también combinaciones y armónicos de la zona de 1.600 cm^{-1} . En el espectro del sólido se ha demostrado que las dos bandas fuertes que aparecen aquí, a $3.443,6\text{ cm}^{-1}$ y $3.346,2\text{ cm}^{-1}$, contienen cada una dos vibraciones fundamentales de tensión N-H, cada una de distinto tipo de simetría (14).

El comportamiento a la sustitución por nitrógeno- 15 es distinto al que presentan otras amidas primarias, en las que la banda de más frecuencia asignada a la vibración $\nu_{as}(NH_2)$, era más sensible a la sustitución isotópica que la banda de menor frecuencia asignada a la vibración $\nu_s(NH_2)$ en cada caso (III. A, 3; B, 3; C, 3). Tanto en el caso de sustituir uno como dos de los nitrógenos de urea por ^{15}N , las dos bandas fuertes citadas son igualmente sensibles como puede observarse en la Tabla XIII.

La asignación que parece más probable para estas bandas es la que incluye en la de más frecuencia las dos vibraciones de tensión asimétrica ν_1 ; $\nu_{as}(NH_2)a_1$ y ν_{13} ; $\nu_{as}(NH_2)b_1$, y en la de menor frecuencia las dos de tensión simétrica ν_2 ; $\nu_s(NH_2)a_1$ y ν_{14} ; $\nu_s(NH_2)b_1$. No obstante de acuerdo con lo calculado en el apartado III. A, 3 (pág. 35) para las amidas primarias ordinarias $R-CONH_2$, cabría esperar que la primera banda, que contiene las vibraciones asimétricas, fuera más sensible a la sustitución que la segunda, que contiene las vibraciones simétricas de tensión N-H, lo cual en la realidad no sucede.

La explicación puede ser muy sencilla: se ha supuesto que

$$\Delta \nu_{as}(NH_2) / \Delta \nu_s(NH_2) = c \times \frac{S_{Nas}^2}{S_{Ns}^2} = c \times 3 \times \frac{S_{Has}^2}{S_{Hs}^2}$$

en donde este factor $c = 2/3$ surgía de la resistencia a la deformación del enlace C-N. En el caso de la urea, en las vibraciones de tensión asimétrica, se deforman ambos enlaces C-N, por lo que la restricción debida a ello será el doble que para una monoamida primaria, esto es $c = 1/3$, y puesto que se hizo la suposición de considerar las amplitudes de los hidrógenos como prácticamente iguales, queda

$$\Delta \nu_{as}(NH_2) / \Delta \nu_s(NH_2) = 1/3 \times 3 = 1$$

lo cual es precisamente el efecto observado, desplazándose la banda que contiene las vibraciones ν_1 y ν_{13} aproximadamente igual que la que contiene las ν_2 y ν_{14} .

El pico que aparece a 3.258 cm^{-1} propuesto como combinación o sobre-
tono de las bandas de la región de 1.600 cm^{-1} (14), tiene que ser asignado en la forma:

$$3.258 \text{ cm}^{-1} (-13) = 1.682 \text{ cm}^{-1} + 1.625 \text{ cm}^{-1} (-13)$$

donde los efectos isotópicos experimentales y calculados se encuentran entre paréntesis (ver Tabla XIII).

Bandas con acoplamientos típicos de amida

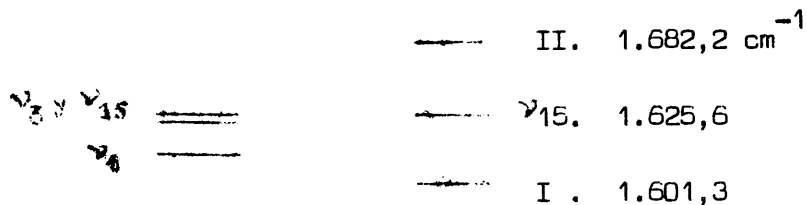
En la molécula normal de urea las bandas I y II de amida primaria (Capítulo III. 1) originadas por acoplamiento entre las vibraciones de tensión C=O y deformación NH_2 , han de ser originadas por las vibraciones ν_4 ; $\nu(C=O)a_1$

y ν_3 ; $\delta(\text{NH}_2)a_1$ ya que la ν_{15} ; $\delta(\text{NH}_2)b_1$ por ser de distinto tipo de simetría no puede tomar en la resonancia de las otras dos. Se ha calculado la participación de cada una de las tres vibraciones en las tres bandas que aparecen en la zona de 1.600 cm^{-1} indicando que la banda de 1.629 cm^{-1} se debe a la ν_{15} ; $\delta(\text{NH}_2)b_1$ pura, y que en las otras dos predomina la ν_3 ; $\delta(\text{NH}_2)a_1$ en la banda de 1.686 cm^{-1} y la ν_4 ; $\nu(\text{C=O})a_1$ en la de 1.603 cm^{-1} . Mediante la sustitución del átomo de oxígeno por ^{18}O se han obtenido desplazamientos isotópicos concordantes con esta distribución de energías potenciales (87). Además se ha calculado una notable participación de la vibración ν_6 ; $\nu_s(\text{NCN}')a_1$ en la banda del 1.686 cm^{-1} (27).

En el espectro de urea sólida al sustituir uno o dos nitrógenos por ^{15}N , la banda de $1.625,6 \text{ cm}^{-1}$, sufre un desplazamiento isotópico que es siempre superior al de las dos bandas vecinas. Esto permite suponer que sea debida a una vibración de deformación de NH_2 sin participación de la de tensión C=O , que sería necesariamente la ν_{15} ; $\delta(\text{NH}_2)b_1$ que no puede estar en resonancia Fermi con las de tipo a_1 .

En cuanto a las dos bandas restantes, vemos en la Tabla XIII, que el efecto isotópico producido por el nitrógeno-15 es siempre mayor en la de $1.682,1 \text{ cm}^{-1}$ que en la de $1.601,3 \text{ cm}^{-1}$ lo que indica una mayor participación de la vibración ν_3 en la primera de estas bandas y predominio de la ν_4 en la segunda, o lo que es igual, se trata respectivamente de las bandas II y I de amida primaria. El orden de las mismas aparece invertido ya que generalmente es la banda I la que aparece a mayor frecuencia que la banda II (Capítulo III. 1).

Esquemáticamente estas bandas se originan en la forma que indica la figura siguiente, en donde la vibración ν_4 , pura y sin mezclarse tendría menor frecuencia que la ν_3 según se ha calculado aproximadamente (87).



Zona de 1.600 cm^{-1} de urea cristalizada

En disolución tanto de 11'22'tetracloroetano como de $\text{SO}(\text{CH}_3)_2/\text{Cl}_4\text{C}$, estas tres vibraciones sólo dan lugar a dos bandas de absorción en la zona de 1.600 cm^{-1} (Figs. 29 y 31). Se ha propuesto una explicación para esto (87), en el caso de la disolución en dimetilsulfóxido/tetracloruro suponiendo que al pa sar del sólido a la disolución, la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$ se desplaza a mayor frecuencia por verse el grupo $\text{C}=\text{O}$ libre de asociación con los NH_2 , que ahora forman puentes de hidrógeno con el dimetilsulfóxido, que por ser más flexibles que en el sólido permiten a las vibraciones $\delta(\text{NH}_2)$, aparecer a menor frecuencia. Así resulta que las frecuencias de las vibraciones consideradas sin mezclarse, están más alejadas, y el acoplamiento entre ambas es menor no llegando la banda II a resolverse de la vibración ν_{15} porque el efecto de repulsión es muy peque ño. En este disolvente al hacer la sustitución isotópica por nitrógeno-15 en am bos nitrógenos, se observa (Tabla XIII), cómo la banda de 1.684,6 cm^{-1} es muy po co sensible a la sustitución en tanto que la de 1.615,3 cm^{-1} se desplaza -10 cm^{-1} . Estos efectos isotópicos indican juntamente con las intensidades relativas de am bas bandas que la primera es originada principalmente por la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$, es la banda I de amida, en tanto que la segunda contiene las vibraciones ν_{15} , y la banda II de amida con poca participación de tensión $\text{C}=\text{O}$.

En disolución de $\text{sim-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, suponemos que la explicación debe de ser la misma apareciendo ahora las vibraciones de deformación del NH_2 aún a menor fre cuencia que en el disolvente anterior puesto que la asociación intermolecular con

puentes de hidrógeno es ahora más débil. Con esto resulta que el fenómeno de acomodamiento con la vibración ν_4 es pequeño, originándose una banda con fuerte carácter de tensión C=O a $1.693,8 \text{ cm}^{-1}$ asignable como banda I de amida, como lo demuestra su mayor intensidad y su poca sensibilidad a la sustitución isotópica de los átomos de nitrógeno por ^{15}N , y otra banda que contiene la vibración ν_{15} ; $\delta(\text{NH}_2)_{b_1}$ y la banda II, está con muy poca participación de tensión C=O. La intensidad de esta segunda banda, mucho menor que la de la anterior está de acuerdo con esta asignación.

A través de estos datos no se puede obtener mayor información acerca de la participación de la vibración ν_6 ; $\nu_s(\text{NCN}')a_1$ en la banda de $1.682,2 \text{ cm}^{-1}$.

Vibraciones de tensión C-N

Las bandas de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ y $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$ han sido asignadas a las vibraciones de tensión asimétrica NCN' y de tensión simétrica respectivamente (ver Tabla XII). El comportamiento de las mismas es distinto según se sustituya uno solo o ambos de los nitrógenos por el isótopo ^{15}N .

Al sustituir ambos nitrógenos se observa que la banda de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ se desplaza sólo $-3,5 \text{ cm}^{-1}$ hacia menor frecuencia en tanto que la de $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$ se desplaza $-21,1 \text{ cm}^{-1}$ medidos ambos en pastilla de BrK. La explicación ha de buscarse en la forma de ambas vibraciones y en las amplitudes de vibración de los nitrógenos. Como se puede deducir de la Fig. 33, las amplitudes de vibración de los átomos de nitrógeno se relacionan con la del carbono en la forma:

$$S_{\text{Nas}} = \frac{12}{14} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot S_{\text{Cx}}$$

$$S_{\text{Ns}} = \frac{12}{14} \cdot S_{\text{Cy}}$$

de acuerdo con el Apartado III. A, 3 (pág. 34) $\Delta\bar{\nu} = a.S^2$ por lo que:

$$\Delta\nu_6; \nu_s(\text{NCN}) / \Delta\nu_{16}; \nu_{as}(\text{NCN}) = \frac{S_{Ns}^2}{S_{Nas}^2} = 3 \times \frac{S_{Cy}^2}{S_{Cx}^2}$$

ahora bien, en la vibración ν_{16} el movimiento del átomo de carbono perpendicular al eje Y ejerce un efecto cizallante sobre el esqueleto de la molécula por lo que tendrá que vencer mucha mayor resistencia, o lo que es lo mismo la constante de fuerza será mayor que en la vibración del átomo de carbono a lo largo del eje Y. Como consecuencia la amplitud de la vibración S_{Cx} será menor que la S_{Cy} y por consiguiente:

$$\Delta\nu_6 / \Delta\nu_{16} = 3 \times \frac{S_{Cy}^2}{S_{Cx}^2} \gg 3$$

experimentalmente:

$$\Delta\nu_6 / \Delta\nu_{16} = \frac{21,1}{3,5} = 6,04 \quad (\text{en pastilla})$$

$$\Delta\nu_6 / \Delta\nu_{16} = \frac{21,4}{3,6} = 5,94 \quad (\text{en Nujol})$$

el valor medio 5,99, permite calcular la relación entre las amplitudes de las vibraciones que ejecuta el átomo de carbono: según que vibre normal o paralelamente al eje X:

$$S_{Cy} / S_{Cx} = 1414$$

Cuando se sustituye únicamente uno de los átomos de nitrógeno por el isótopo más pesado ^{15}N , el comportamiento de ambas bandas es distinto entre sí. La banda de $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$ se desplaza aproximadamente la mitad que al sustituir

los dos nitrógenos conforme era de esperar. En cambio la banda de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$, se desdobra dando dos picos, uno de ellos, más intenso que el otro, cuyo desplazamiento es a su vez la mitad que al sustituir los dos nitrógenos, mientras que el más débil, mucho más desplazado, aparece a $-17,4 \text{ cm}^{-1}$ por debajo de la frecuencia de la banda de tensión asimétrica NCN en la urea normal (ver Tabla XIII).

Los desplazamientos de las bandas de $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$ y del componente más intenso en que se desdobra la de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ guardan entre sí la relación:

$$\frac{10,5}{1,7} = 6,1$$

que es igual al valor de la relación $\Delta \nu_6 / \Delta \nu_{16}$ visto anteriormente. No hay pues dificultad en asignar la vibración ν_6 ; $\nu_s(\text{NCN})a_1$ a la banda de 991 cm^{-1} , y la vibración ν_{16} ; $\nu_{as}(\text{NCN})b_1$ a la banda de $1.461,1 \text{ cm}^{-1}$ del espectro de urea $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$.

La banda de $1.445,4 \text{ cm}^{-1}$ parece tener un fuerte carácter de tensión C - ^{15}N según se deduce de la magnitud de su desplazamiento con respecto a la banda de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ de la urea normal ($-16,4 \text{ cm}^{-1}$). Suponiendo un vibrador armónico C-N, tendríamos que para $\bar{\nu}^0 = 1.462,8 \text{ cm}^{-1}$

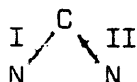
$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}^0 \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_0}{\mu_i}}\right) = 22 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}^0 / \bar{\nu}_i = \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_0}} = 1,015$$

comparando con los valores experimentales, de $17,4 \text{ cm}^{-1}$ y 1,012 parece que se tratara de una vibración de tensión asimétrica NCN pero con más carácter de tensión C - ^{15}N que de C - ^{14}N .

En disolución la banda de 1.414 cm^{-1} no se desdobla sino que se desplaza aproximadamente la mitad que al sustituir ambos nitrógenos.

El origen de la aparición de tres bandas de tensión C-N, puede en contrarse en un efecto de dislocación reticular que puede alterar la forma de las autofunciones vibracionales. Supongamos según el esquema anexo, que los en laces C-N se pueden distinguir mentalmente el uno del otro como I y II respectivamente.



La tensión de cada uno de ellos según se trate de ^{14}N o ^{15}N , vendrá representada por las funciones ψ'_{14} ; ψ'_{15} ; ψ''_{14} ; ψ''_{15} , las cuales no son autofunciones vibracionales de la molécula considerada en conjunto. En la urea normal, para las dos vibraciones de tensión C-N, corresponden las autofunciones:

$$\psi_s^{14, 14} = 1/\sqrt{2} (\psi'_{14} + \psi''_{14})$$

$$\psi_{as}^{14, 14} = 1/\sqrt{2} (\psi'_{14} - \psi''_{14})$$

y para la urea doblemente sustituida:

$$\psi_s^{15, 15} = 1/\sqrt{2} (\psi'_{15} + \psi''_{15})$$

$$\psi_{as}^{15, 15} = 1/\sqrt{2} (\psi'_{15} - \psi''_{15})$$

en la urea monosustituida caben las posibilidades siguientes:

$$\psi_{s,a} = a. \psi'_{14} + b. \psi''_{15}$$

$$\psi_{as,a} = b. \psi'_{14} - a. \psi''_{15}$$

y

$$\psi_{s,b} = a \cdot \psi''_{14} + b \cdot \psi'_{15}$$

$$\psi_{as,b} = b \cdot \psi''_{14} - a \cdot \psi'_{15}$$

pero si estas autofunciones satisfacen la ecuación de ondas vibracional de la molécula, también la satisfará una combinación lineal de las mismas. Se puede comprobar fácilmente que:

$$\psi_s = K (\psi_{s,a} + \psi_{s,b}) = K (\psi_s^{14,14} + \psi_s^{15,15})$$

$$\psi_{as} = K (\psi_{as,a} - \psi_{as,b}) = K (\psi_{as}^{14,14} - \psi_{as}^{15,15})$$

en donde si los dos enlaces son exactamente equivalentes $k = 1/2$, porque $a = b = 1/\sqrt{2}$ y además $K = 1/\sqrt{2}$. Esto indica que las autofunciones que definen $\nu_{as}(NCN)$ y $\nu_s(NCN)$, se obtienen como semisuma de las respectivas autofunciones de la molécula normal y disustituída. Esto justifica el hecho de que en el sólido los desplazamientos de la banda $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$ y de la componente más intensa en que se desdobra la de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$, sean aproximadamente la mitad que cuando se sustituyen ambos nitrógenos, y que no haya desdoblamiento en la banda de 1.414 cm^{-1} en disolución, sino desplazamiento igual a la mitad que cuando se sustituyen ambos nitrógenos por ^{15}N .

Queda por explicar el origen de la tercera banda. Hasta aquí hemos supuesto que en la molécula $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ ambos enlaces I y II eran equivalentes y materialmente indistinguibles el uno del otro por lo que había la misma probabilidad de encontrar el núcleo ^{15}N en cualquiera de ellos. Por lo tanto $\psi_{as,a}$ y $\psi_{as,b}$ eran dos autofunciones igualmente probables, y la solución real era su semisuma. En disolución prácticamente todas las moléculas están aisladas y se cumplen estos supuestos. En el sólido la situación predominante es la misma, es decir la de equivalencia de ambos enlaces, pero, puede haber

un efecto de campo estático sobre moléculas de la red cristalina que anule tal suposición con lo que solamente una de las funciones ψ'_{15} o ψ''_{15} tenga significado real, resultando por lo tanto sólo una pareja de autofunciones del tipo:

$$\begin{aligned}\psi_{as} &= N (\psi'_{14} - k \cdot \psi''_{15}) \\ \psi_s &= N (k \cdot \psi'_{14} + \psi''_{15})\end{aligned}\quad k \gg 1$$

la primera de ellas es observada como una vibración adicional con fuerte carácter de tensión $C - {}^{15}N$, pero la segunda no lo es, debido a que la vibración $\nu_s(NCN)$ ya es muy débil de por sí en el infrarrojo. Así pues es necesario admitir que la banda sobrante pertenece a las moléculas que sufren un efecto de campo estático anómalo, (ref. 21 pág. 274 y ref. 72 pág. 200), las cuales a su vez darían otra banda sobrante de tensión simétrica no observada por su poca intensidad.

Otras vibraciones de deformación del grupo NH_2

Las vibraciones $\nu_5; r(NH_2)a_1$ y $\nu_{17}; r(NH_2)b_1$ han sido asignadas a 1.153 cm^{-1} y 1.064 cm^{-1} respectivamente (85), y posteriormente ambas se han asignado a la primera de las bandas citadas (18 y 27). El desplazamiento de dichas bandas es distinto al hacer la sustitución isotópica razón por la que parece más probable la segunda de las asignaciones citadas. La banda que hemos registrado a 1.054 cm^{-1} en pastilla, puede atribuirse como posible sobretono de la de 527 cm^{-1} (ver Tabla XIII):

$$1.054\text{ cm}^{-1} = 2 \times 527\text{ cm}^{-1}$$

el cálculo teórico y el experimental coinciden como -10 cm^{-1} .

Se han asignado las vibraciones de deformación de los grupos NH_2 fuera del plano situando la vibración $\nu_{11}; w(\text{NH}_2)b_2$ a mayor frecuencia que la $\nu_{12}; t(\text{NH}_2)b_2$ en un caso (85), o bien sin especificar entre ellas, a las bandas de 715 cm^{-1} y 530 cm^{-1} . (18). Los efectos de sustitución ponen de manifiesto que la banda medida a 712 cm^{-1} no sufre desplazamiento en la sustitución isotópica por lo que ha de corresponder a una vibración en la que no intervengan los átomos de nitrógeno, en tanto que la banda de 527 cm^{-1} , sí es sensible a la sustitución implicando por ello movimiento de los átomos de nitrógeno. De la forma de las vibraciones de deformación de NH_2 fuera del plano (Fig. 32), se deduce que debe asignarse la vibración $t(\text{NH}_2)$ a la banda de 712 cm^{-1} y la $w(\text{NH}_2)$ a la de 527 cm^{-1} .

Vibraciones de deformación de esqueleto

La vibración de deformación fuera del plano $\nu_{10}; \Gamma b_2$ está asignada a la banda de 789 cm^{-1} (18 y 85). Nosotros hemos registrado una banda a $787,4 \text{ cm}^{-1}$ que sufre un pequeño desplazamiento a menor frecuencia tanto en el caso de sustituir uno como dos de los nitrógenos por ^{15}N .

Con las bandas de $572,9 \text{ cm}^{-1}$ y 558 cm^{-1} asignadas respectivamente a $\nu_{18}; \Delta s b_1$ y a $\nu_7; \Delta s a_1$, sucede algo parecido a lo que con las asignadas a ν_6 y ν_{16} . Cuando se sustituyen ambos nitrógenos por ^{15}N la banda de 558 cm^{-1} es más sensible que la de $527,9 \text{ cm}^{-1}$. Teniendo en cuenta la geometría de las vibraciones ν_7 y ν_{18} , (Fig. 34), tenemos las relaciones siguientes:

$$S_{Ns} = 1/\sqrt{3} \times \frac{12}{14} \times S_{Cy}$$

$$S_{Nas} = \frac{12}{14} \times S_{Cx}$$

y por lo tanto siendo $\Delta \bar{\nu} = a.S^2$ (pág. 34):

$$\Delta \nu_7 / \Delta \nu_{18} = \frac{S_{Ns}^2}{S_{Nas}^2} = 1/3 \cdot \frac{S_{Cy}^2}{S_{Cx}^2}$$

por las mismas razones ya expuestas al hablar de las vibraciones de tensión C-N (vide supra), ha de ser S_{Cy} mayor que S_{Cx} , y de facto

$$\Delta \nu_7 / \Delta \nu_{18} = \frac{6,35}{5,2} = 1,22$$

tomando valores medios en BrK y Nujol. Las amplitudes relativas de vibración del carbono para esta pareja de vibraciones ha de ser por lo tanto:

$$S_{Cy} / S_{Cx} = 1,91$$

Cuando los átomos de nitrógeno son distintos esta relación varía ligeramente, ya que las condiciones geométricas son distintas.

4. Aplicación de la regla isotópica del producto

La comparación de los valores experimentales y teóricos puede servir de confirmación de las asignaciones hechas para cada tipo de simetría. Para calcular los valores teóricos tomamos la orientación de la molécula dada en la Figura 26 con los siguientes datos estructurales:

C=O.	1.262 Å	NCN.	118°
C-N.	1.335	NCO.	121
N-H.	0,99	HNH.	120

calculados por difracción de rayos X (89 y 90), y difracción de neutrones (92).

Calcularemos primero los productos isotópicos para la pareja

$^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{14}\text{NH}_2$ y $^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ que tienen igual simetría. Para la molécula normal el centro de masas se encuentra en la posición $(x_o; y_o; z_o) = (0,00; 0,00; 0,673) \text{ \AA}$, y para la molécula isotópica en la posición $(x_o^i; y_o^i; z_o^i) = (0,00; 0,00; 0,650) \text{ \AA}$, según lo cual los momentos de inercia referidos al centro de masas por el teorema de Steiner son los siguientes%

$$\begin{array}{ll} I_x = 41,80 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 & I_x^i = 42,80 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 \\ I_y = 87,90 , & I_y^i = 91,80 \\ I_z = 46,10 & I_z^i = 49,00 \end{array}$$

los restantes parámetros necesarios son $m = 14$ y $m^i = 15$ las masas de los núcleos que se sustituyen, $M = 60$ y $M^i = 62$ las masas de las moléculas isotópicas. A partir de estos valores se pueden calcular los productos isotópicos para cada tipo de simetría:

a. Para el tipo de simetría A_1 .

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\frac{14^2}{15^2} \cdot \frac{62}{60}} = 0,949$$

b. Para el tipo de simetría A_2 .

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{49,00}{46,10}} = 0,996$$

c. Para el tipo de simetría B_1 .

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\frac{14^2}{15^2} \cdot \frac{62}{60} \cdot \frac{91,80}{87,90}} = 0,969$$

d. Para el tipo de simetría B_2 .

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\frac{14}{15} \cdot \frac{62}{60} \cdot \frac{42,80}{41,80}} = 0,993$$

Para el cálculo de los valores experimentales tomamos los valores de frecuencias medidos en BrK y en Nujol haciendo la media de los resultados ya que como en casos anteriores los valores teóricos están calculados empleando los datos de distancias y ángulos interatómicos calculados para el sólido.

a. Para el tipo de simetría A_1 .

$$\prod (v^i/v) = 1/2 \left(\frac{3434,1 \times 3336,2 \times 1677,9 \times 1599 \times 1150,7 \times 980,7 \times 551,7}{3443,6 \times 3346,2 \times 1682,2 \times 1601,3 \times 1155,8 \times 1001,8 \times 558} + \right. \\ \left. + \frac{(3433,4)(3336,3)(1678)(1597,6)(1150,5)(980,6)(551,6)}{(3443,2)(3346,2)(1682,1)(1599,6)(1155,8)(1002)(558)} \right) = 0,954$$

b. Para el tipo de simetría B_1 .

$$\prod (v^i/v) = 1/2 \left(\frac{(3434,1)(3336,2)(1616,9)(1459,3)(1150,7)(567,8)}{(3443,6)(3346,2)(1625,6)(1462,8)(1155,8)(572,9)} + \right. \\ \left. + \frac{(3433,4)(333,6)(1615,8)(1458,9)(1150,5)(567,5)}{(3443,2)(3346,2)(1625)(1462,5)(1155,8)(572,8)} \right) = 0,973$$

c. Para el tipo de simetría B_2 .

$$\prod (v^i/v) = 1/2 \left(\frac{(786,6)(524,5)}{(787,4)(527)} + \frac{(786,5)(522,5)}{(788)(525)} \right) = 0,993$$

para las vibraciones de tipo A_2 carecemos de datos experimentales por ser inactivas en el infrarrojo. Comparando los valores teóricos con los experimentales se observa que hay una concordancia muy buena entre ellos, lo cual apoya y está de acuerdo con las asignaciones propuestas y la estructura supuesta de la molécula de urea.

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
Teórico	0,949	0,996	0,969	0,993
Exp.	0,954	—	0,973	0,993
Dif.	+0,005	—	+0,004	0,000

Para calcular los productos isotópicos de la pareja de moléculas $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{14}\text{NH}_2$ y $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, tomamos la orientación de ejes de la Figura 26 permutando, los ejes Z e Y con lo que el plano de la molécula es ahora el XY. Al sustituir solamente uno de los dos nitrógenos por ^{15}N se disminuye la simetría por lo que hay que aplicar la regla de Teller-Redlich a los tipos de simetría de la molécula de simetría más baja, (ref. 32 pág. 236) Como para la urea no hay datos en infrarrojo de las vibraciones de tipo A₂ solo se puede aplicar la regla del producto al tipo A' del grupo C_s, que se corresponde con los tipos A₁ y B₁ del grupo C_{2v} (pág 111).

Con los ejes indicados el centro de masas de la molécula normal está en la posición $(x_o; y_o; z_o) = (0; 0,673; 0) \text{ \AA}$ y el de la molécula isotópica se encuentra en la posición $(x_o^i; y_o^i; z_o^i) = (0,020; 0,660; 0,00) \text{ \AA}$. Los momentos de inercia necesarios referidos a los centros de masas mediante el teorema de Steiner son:

$$I_z = 87,90 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2 \quad I_z^i = 88,93 \text{ u.a.m } \text{\AA}^2$$

El único producto teórico que interesa, para el tipo de simetría A' es el siguiente:

$$\prod (w^i/w) = \sqrt{\frac{14^2}{15^2} \cdot \frac{61^2}{60^2} \cdot \frac{88,93}{87,90}} = 0,955$$

Los valores experimentales se toman según la misma norma seguida anteriormente, es decir haciendo las medias de los valores en BrK y en Nujol.

En cuanto a la banda que se desdobra a $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ tomamos ambas componente ya que parece que en ambas participa el $\text{C} - \text{N}^{15}$ decidiendo a continuación sobre el carácter de vibración fundamental de cada una de ellas.

$$\begin{aligned} \prod (\nu^i/\nu) &= 1/2 \frac{(3438,7)((3341,2)^2(1679)(1619,9)(1599,8)}{(3443,6)^2(3346,2)^2(1682,2)(1625,6)(1601,3)} \times \\ &\times \frac{(1461,1)(1445,4)(1153,6)^2(991)(570,4)(554,8)}{(1462,8)(1462,8)(1155,8)^2(1001,8)(572,9)(558)} + \frac{(3438,1)^2}{(3443,2)^2} \times \\ &\times \frac{(3340,8)^2(1679,2)(1619,5)(1598,6)(1460,8)(1445,1)(1153,3)^2}{(3346,2)^2(1682,1)(1625)(1599,6)(1462,5)(1462,5)(1155,8)^2} \times \\ &\times \frac{(991,8)(570,2)(554,5)}{(1002)(572,8)(558)} = 0,950 \end{aligned}$$

De las tres bandas originadas por vibraciones de tensión C-N es necesario excluir una de ellas para respetar el número de 18 vibraciones fundamentales. A continuación damos los valores de la expresión $\prod (\nu^i/\nu)$ excluyéndolas una a una.

	Exp.	Teór.	Dif.
Excluyendo la de la $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$	0,952	0,955	-0,003
1.445,4	0,962	0,955	+0,007
1.001,8	0,961	0,955	+0,006

El sentido de la desviación "Dif" es de esperar que sea positivo ya que los desplazamientos isotópicos reales son menores que para un vibrador armónico, razón por la que ha de ser mayor el valor $\prod (\nu^i/\nu)$ que el $\prod (\nu^i/\nu)$. Sin embargo no es seguro escoger una de las posibilidades expuestas basados únicamente en las desviaciones que mostramos, por lo que a continuación recurrimos a la regla isotópica de la suma.

	X	Y	Dif.
Incluyendo las tres bandas (C-N)	141,0	98,0	+43,0
Excluyendo la de $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$	137,6	101,0	+36,6
1.445,4	106,2	101,0	+ 5,2
1.001,8	120,0	100,9	+19,1

todos los datos expresados en cm^{-1} .

Comparando estas correlaciones con las obtenidas anteriormente en la aplicación de la regla del producto, se pone en evidencia la necesidad de excluir la banda de $1.445,4 \text{ cm}^{-1}$ de entre las originadas por vibraciones fundamentales, para que respetando el número total de 18 vibraciones fundamentales, se cumplan lo más exactamente posible las dos reglas isotópicas.

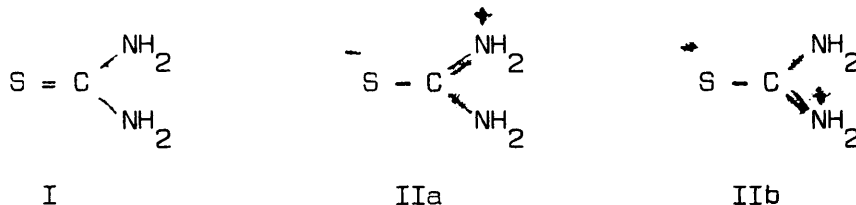
Esto confirma la suposición hecha en la página 118 y siguientes, de que esta banda no es una vibración fundamental de las moléculas orgánicas de urea.

En aquellas moléculas que sufre el efecto de campo estático indicado, la vibración ν_6 ; $\nu_s(\text{NCN})a_1$ sería muy poco sensible según lo calculado, por lo que seguramente se conseguiría para tales moléculas que también ajustasen las reglas isotópicas incluyendo como pareja de vibraciones de tensión C-N la banda de $1.445,4 \text{ cm}^{-1}$ y la correspondiente "sobrante" próxima a $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$.

III. E Tiourea ^{14}N ^{14}N y ^{14}N ^{15}N

1. Antecedentes

El espectro Raman de la molécula de tiourea, fue primeramente estudiado por Kohlrausch y Wagner (93), quienes establecieron que la molécula se había de encontrar en la forma de amida:



pero no en forma tiófica, debido a la no aparición de rayas Raman debidas a la vibración de tensión S-H. No hay asignaciones concretas de las vibraciones moleculares.

Stewart (85), ha estudiado el espectro infrarrojo de la tiourea en pastilla de BrK, realizando la asignación de todas las bandas observadas, las cuales pueden verse resumidas en la Tabla XV. Los puntos más importantes que hay que destacar son: asignar las cuatro bandas de la región de 3.000 cm^{-1} a las cuatro vibraciones fundamentales de tensión N-H, asignar las dos vibraciones de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ a una sola banda situada a 1.617 cm^{-1} , así como las dos de deformación $r(\text{NH}_2)$ a una sola banda a 1.086 cm^{-1} . Las vibraciones de deformación del NH_2 fuera del plano se asignan poniendo la vibración $w(\text{NH}_2)$ a mayor frecuencia que la $t(\text{NH}_2)$ en el espectro infrarrojo, en tanto que en el espectro Raman este mismo autor sitúa las dos vibraciones análogas de tipo A_2 en orden inverso. Las asignaciones están hechas tomando la molécula como perteneciente al grupo puntual de simetría C_{2v} , y haciendo coincidir el plano de la molécula con el YZ.

Badger y Waldron (15), mediante el estudio del espectro infrarrojo con luz polarizada, a la temperatura del aire líquido, han encontrado evidencia de que de las cuatro bandas de la zona de 3.000 cm^{-1} , la primera contiene las cuatro vibraciones fundamentales de tensión N-H, en tanto que las otras bandas "sobrantes" son debidas a sobretonos y combinaciones de la zona de 1.600 cm^{-1} reforzadas por resonancia Fermi con dichos fundamentales.

Yamaguchi y col. (94), han realizado el cálculo de las vibraciones normales de tiourea y tiourea- d_4 con la misma orientación de ejes que Stewart (85), para las vibraciones dentro del plano de la molécula, empleando una función de energía potencial del tipo Uey-Bradley, y calculando la distribución de la energía potencial de cada vibración entre las coordenadas de simetría empleadas, que son las mismas empleadas para la urea (27). En la Tabla XV se muestran sus asignaciones indicando las vibraciones predominantes en cada banda. Hay que destacar la asignación de dos bandas a las dos vibraciones de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ a las frecuencias de 1.625 cm^{-1} y 1.610 cm^{-1} , y asimismo la asignación de otras dos bandas a las vibraciones de deformación $r(\text{NH}_2)$ a las frecuencias de 1.114 cm^{-1} y 1.083 cm^{-1} . Lo más importante es sin duda la suposición de que las dos vibraciones, tensión C=S y tensión simétrica NCN, ambas de tipo A_1 se encuentran acopladas entre sí dando dos componentes situadas a las frecuencias de 1.417 cm^{-1} y 730 cm^{-1} . Con ellos participa también la vibración $r(\text{NH}_2)a_1$. Se ha modificado la asignación de las bandas de deformación de esqueleto que se sitúan a 488 cm^{-1} y 415 cm^{-1} .

Spinner (95), ha estudiado los espectros infrarrojo y Raman de tiourea en relación con los del catión $\text{NH}_2\text{CS}^+\text{NH}_3$, apoyando con sus resultados las asignaciones dadas anteriormente por Yamaguchi (94), para las bandas de 1.417 cm^{-1} , 1.086 cm^{-1} y 730 cm^{-1} , que contienen las vibraciones $\nu_s(\text{NCN})a_1$, $\nu(\text{C=S})a_1$ y $r(\text{NH}_2)a_1$ acopladas entre sí.

Kitzelnigg y Mecke (96), mediante una investigación sobre los espectros infrarrojos de tiourea y varias sales del catión $\text{NH}_2\text{CS}^+\text{NH}_2$, han asignado las vibraciones normales del mismo y de la molécula neutra. Las asignaciones están hechas tomando el plano de la molécula como el XZ. Hay que destacar la asignación de las cuatro vibraciones fundamentales de tensión N-H en una sola banda con cuatro componentes muy próximos. También las asignaciones de las dos vibraciones $\delta(\text{NH}_2)$ a una sola banda a 1.617 cm^{-1} y de las dos $r(\text{NH}_2)$ a 1.086 cm^{-1} . De las vibraciones de deformación de NH_2 fuera del plano solamente se asigna una a 460 cm^{-1} sin especificar cual es. En la Tabla XV se recogen las asignaciones de estos autores para tiourea cristalizada.

Nefedov y Fialkovs'ka (97), han interpretado el espectro infrarrojo de tiourea sólida a 20 °K obteniendo numerosas bandas en la región de $1.000 - 700\text{ cm}^{-1}$ no vistas anteriormente.

La estructura de la molécula de tiourea fue determinada por primera vez por difracción de rayos X por Wyckoff y Corey (98), que ya indicaron la coplanaridad de los átomos SCNN'. Posteriormente sus datos fueron refinados por Kunchur y Truter (99), quienes supusieron que por analogía con la urea, los átomos de hidrógeno deberían encontrarse en el mismo plano que el resto de la molécula. Zvonkova y col. (100 y 101), han vuelto a determinar la estructura de esta molécula mediante difracción de electrones en el sólido, obteniendo datos concordantes con los anteriores (98 y 99), sus parámetros moleculares más modernos son:

C=S.	1.669 \AA	SCN.	$121,9^\circ$
C-N.	1.319	NCN.	$116,2^\circ$

Nosotros intentaremos, sustituyendo uno de los átomos de nitrógeno por su isótopo más pesado ^{15}N , obtener nuevos datos acerca de los puntos dudosos especialmente en la región de 3.000 cm^{-1} que contiene las vibraciones de

tensión N-H, e intentaremos indetificar las vibraciones de deformación del NH_2 fuera del plano. Asimismo pretendemos comprobar el fenómeno del desdoblamiento de la banda originada por la tensión asimétrica de NCN, cuando se sustituye uno de los nitrógenos por ^{15}N , fenómeno anteriormente observado por nosotros en el caso de la urea monosustituída $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$.

La regla isotópica del producto podrá aplicarse para el tipo de simetría A' del que se han registrado todas las vibraciones, siendo en este caso su principal utilidad, el comprobar si es necesario excluir el componente de menor frecuencia en que se desdobra la banda asignada a tensión asimétrica de NCN, análogo al que aparecía en la molécula de urea monosustituída.

Para ello se han registrado los espectros de absorción infrarrojos de tiourea patrón con nitrógeno-14, y de tiourea sintetizada $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$ con un contenido isotópico del 95 % de nitrógeno-15 en uno de los grupos NH_2 . Se ha empleado el instrumental y métodos de medida descritos en el Capítulo II.

2. Resultados experimentales

Se ha registrado el espectro del sólido en pastilla de BrK en todo el rango espectral de $4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 35). Las pastillas han sido preparadas cuidadosamente reduciendo la muestra a un tamaño de grano tan fino como se pudo en el mortero de ágata, ya agregado el haluro en pequeñas porciones para mejorar el grado de dispersión en él. De esta manera se ha podido observar el desdoblamiento de la banda que aparece a $1.472,7\text{ cm}^{-1}$ en la molécula normal, en dos componentes cuando se sustituye uno de los dos nitrógenos por el isótopo más pesado ^{15}N . La frecuencia de ambas se ha podido medir exactamente ya que aparecen mejor resueltas que en el caso de la urea. Aproximadamente a 760 cm^{-1} , aparece un indicio de banda de absorción que sólo se observa claramente

en muestra conteniendo 2-3 mg de tiourea. La banda de 468 cm^{-1} aparece fuerte pero muy ancha, por lo que el error en la medida es mayor que para el resto de las bandas del espectro. Centrada aproximadamente a 1.200 cm^{-1} , aparece otra banda con una anchura demasiado grande para intentar medir efectos isotópicos en ella.

En Nujol se ha registrado también toda la zona de $4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, cubriendo las zonas de absorción del Nujol con perclorobutadieno. El espectro es exactamente igual que se obtiene en pastilla de BrK. La banda de 1.473 cm^{-1} se desdobra perfectamente en los espectros obtenidos de tiourea en perclorobutadieno, midiéndose sus frecuencias y obteniendo valores estrechamente concordantes con los hallados con muestras en BrK, como puede verse en la Tabla XVI.

Se prepararon disoluciones de tiourea normal y sustituida, en $11'\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, saturadas a la temperatura de 25°C registrándose la zona de $4.000\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$ con células de 5 mm de espesor, siendo el intervalo de transparencia del disolvente, $3.550\text{--}3.350\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 36), y pudiéndose registrar únicamente dos bandas de intensidad media. En células de 1 mm de espesor, se ha registrado la zona de $1.700\text{--}1.320\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 37), en la cual además del doblete de $(1.618,5\text{--}1.598,8)\text{ cm}^{-1}$, y la banda de $1.390,6\text{ cm}^{-1}$, cuyas frecuencias y desplazamientos se pueden medir exactamente, aparece una banda a 1.436 cm^{-1} , demasiado ancha y débil para poder obtener valores de su sensibilidad a la sustitución.

Asimismo en el disolvente mixto $\text{Cl}_4\text{C}/\text{SO}(\text{CH}_3)_2$ en la proporción de 3/1, se prepararon disoluciones que contenían 10 mg de sólido por mililitro, y se registró la zona de $1.700\text{--}1.580\text{ cm}^{-1}$ en células de 0,1 mm de espesor, obteniendo solamente una banda a la frecuencia de $1.619,4\text{ cm}^{-1}$ que presenta un hombro a unos 1.606 cm^{-1} cuya frecuencia no se puede medir mas que aproximadamente. También se ha registrado la zona de $3.600\text{--}3.000\text{ cm}^{-1}$ con esta misma disolución

en células de 0,1 mm de espesor pudiéndose medir exactamente las frecuencias y desplazamientos de tres bandas de la zona.

En la Tabla XVI se recogen todos los datos obtenidos en las distintas condiciones operatorias.

3. Discusión de los resultados

La molécula de tiourea tiene los átomos SCNN' en un mismo plano, según ha sido repetidamente confirmado (98-101). Aunque no hay datos directos acerca de la posición de los átomos de hidrógeno, se ha supuesto que por analogía con la urea deben ser coplanares con el resto de la molécula (99). Según esto, la molécula normal pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} , y la molécula $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$ al grupo C_s . La tiourea es geométricamente equivalente con la urea, por lo que se puede aceptar para ella sin modificación ninguna todo lo referente a la simetría de las vibraciones expuesto para la urea en III. D, 3 (págs. 110 y siguientes). Las vibraciones normales son las representadas en la Figura 32.

Región de 3.000 cm^{-1}

Esta zona en el caso de la tiourea, presenta en los espectros del sólido tres bandas muy fuertes y otra más débil que primeramente se asignaron como vibraciones fundamentales (85), y posteriormente se encontró que las cuatro vibraciones de tensión N-H se presentan en la banda de mayor frecuencia, en tanto que las demás son originadas por armónicos y combinaciones reforzados en su intensidad por resonancia Fermi con las fundamentales de tensión N-H (15).

En pastilla de BrK y en Nujol, todas estas bandas son sensibles a la sustitución de uno de los átomos de nitrógeno de la molécula, por nitrógeno-15.

TABLA XVI. Resumen de las frecuencias y desplazamientos isotópicos de las bandas IR de tiourea

Pastilla de BrK				Nujol mull.				Disolución en tetracloroetano				Disolución en SO(CH ₃) ₂ /Cl ₄ C			
$\bar{\nu}_N$ cm ⁻¹	ϵ	$\Delta\bar{\nu}$	$\frac{14}{\nu_N}/\frac{15}{\nu_N}$	$\bar{\nu}_N$ cm ⁻¹	ϵ	$\Delta\bar{\nu}$	$\frac{14}{\nu_N}/\frac{15}{\nu_N}$	$\bar{\nu}_N$ cm ⁻¹	ϵ	$\Delta\bar{\nu}$	$\frac{14}{\nu_N}/\frac{15}{\nu_N}$	$\bar{\nu}_N$ cm ⁻¹	ϵ	$\Delta\bar{\nu}$	$\frac{14}{\nu_N}/\frac{15}{\nu_N}$
3.379	+0,5	- 4,8	1,0014	3.378,6	+0,5	- 4,8	1,0014	3.510	+0,5	-6,6	1,0019	3.505	+0,5	-6	1,0017
3.275,6	+0,5	- 7,3	1,0022	3.275,8	+0,5	- 8	1,0024	3.390	+0,5	-0,5	1,0091	3.380	sh		
3.168,2	+0,5	- 3,6	1,0011	3.168	+0,5	- 4	1,0009					3.314,5	+0,5	-3,5	1,00
3.092	+1	- 3	1,0009	3.091	+1	- 4	1,0013					3.182,5	+0,5	-2,5	1,0008
1.616,8	+0,1	- 6,9	1,0055	1.616,6	+0,1	- 6,7	1,0042	1.618,5	+0,1	-3	1,0019	1.619,4	+0,1	-6,4	1,0040
1.472,7	+0,1	- 1,9	1,0013	1.473	+0,1	- 1,9	1,0013	1.598,8	+0,1	-6,6	1,0041	1.606	sh		
		-17,2	1,012			-17,7	1,012								
1.413,3	+0,1	- 3,6	1,0025	1.412,1	+0,1	- 3	1,0021	1.436,0	+2						
1.200	+20			1.200	+20			1.390	+0,1	-3,5	1,0025				
1.083,6	+0,1	- 7,3	1,0067	1.083,8	+0,1	- 7,1	1,0065								
760	+5			760	+5										
730	+0,1	- 3,7	1,0052	730	+0,1	- 3,7	1,0052								
632,8	+0,1	- 2,1	1,0033	632,2	+0,1	- 2,2	1,0034								
486	+0,5	- 3,5	1,0073	486	+0,1	- 3,5	1,0073								
468	+0,1	- 2	1,0041	468	+0,5	- 2	1,0041								
411,7		- 2,7	1,0066	411,7	+0,1	- 2,8	1,0068								

La magnitud del efecto isotópico de la primera banda, a 3.379 cm^{-1} , está de acuerdo con la asignación que se le ha hecho de las cuatro vibraciones fundamentales de tensión N-H, ya que es del mismo orden del desplazamiento de las bandas de tensión N-H en la molécula de urea al sustituir uno sólo de los nitrógenos por ^{15}N , (ver Tabla XIII y XVI), pero esto, no es excluyente con respecto a la asignación de las otras bandas de la misma zona.

Si comparamos los efectos isotópicos de las bandas de esta zona en $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ (Tabla XIII), y en $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$, (Tabla XVI), podemos observar que el desplazamiento de la banda a 3.379 cm^{-1} de tiourea es prácticamente igual al de las bandas de $3.443,6 \text{ cm}^{-1}$ y $3.346,2 \text{ cm}^{-1}$ en urea. Lo mismo sucede con la relación ν_0/ν^i , que es prácticamente la misma en todas estas bandas a las que nos referimos.

El efecto isotópico de la banda de $3.275,6 \text{ cm}^{-1}$ es demasiado alto para deberse a alguna de las vibraciones de tensión N-H, pero las otras dos bandas situadas a menor frecuencia exhiben desplazamientos que no serían incompatibles con su asignación a una de las cuatro vibraciones de tensión de NH_2 , no obstante los datos obtenidos con luz polarizada anulan esta posibilidad (15).

Nuestros datos por lo tanto confirman que la banda de 3.379 cm^{-1} se debe a vibraciones de tensión de NH_2 y de acuerdo con Badger y Waldron ha de contener las siguientes:

$$\begin{array}{ll} \nu_1; \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{a_1} & \nu_{13}; \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)_{b_1} \\ \nu_2; \nu_s(\text{NH}_2)_{a_1} & \nu_{14}; \nu_s(\text{NH}_2)_{b_1} \end{array}$$

En disolución de $11'22'\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, (Fig. 36), aparece una banda muy sensible a la sustitución y otra que apenas se desplace. Comparando con los desplazamientos de las bandas de urea monosustituida en el mismo disolvente,

(Tablas XIII y XVI), podemos observar que en el caso de la urea $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, los desplazamientos de las dos bandas son del orden de $4,5 \text{ cm}^{-1}$ en tanto que en el caso de la tiourea $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$, el desplazamiento de la de mayor frecuencia es del orden de $6,6 \text{ cm}^{-1}$ y el de la de menor frecuencia sólo es de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. No hay ninguna explicación evidente de este fenómeno, pero sí se pone de manifiesto que la naturaleza de estas dos bandas de tiourea en disolución de sim-tetraclo-roetano, es totalmente diferente del de las dos equivalentes de urea en el mismo disolvente, por cuanto que su comportamiento a la sustitución isotópica es completamente distinto, contrariamente a lo que se podía esperar.

Bandas que presentan acoplamientos

En el cálculo de la distribución de la energía potencial de las vibraciones de tiourea (94), se ha supuesto la mezcla de las vibraciones de tensión C=S, y de tensión simétrica NCN, ambas de tipo de simetría A_1 admitiéndose también participación de $r(\text{NH}_2)a_1$ con las dos anteriores. Se ha sugerido posteriormente que esto sea debido a la existencia de dichas tres vibraciones aproximadamente a 1.140 cm^{-1} (95), lo que daría lugar a una mezcla entre las tres.

Se puede hacer un cálculo semiempírico diferente al de trabajos anteriores (95), sobre la frecuencia de tales vibraciones antes de mezclarse. Para ello partimos de la expresión:

$$\frac{\nu(C=O)}{\nu(C=S)} = \sqrt{\frac{K_{CO}}{K_{CS}} \cdot \frac{\mu_{CS}}{\mu_{CO}}}$$

el valor $\nu(C=O)$, ha sido propuesto como 1.635 cm^{-1} para la vibración "pura" sin participación de ninguna otra en la molécula de urea (87). Las constantes de fuerza K_{CO} y K_{CS} han sido calculadas como $6,49$ y $3,20 \times 10^5$ dinas/cm respectivamente (27 y 94), por lo que resulta previa introducción de las masas reducidas:

$$\nu(\text{C}=\text{S}) = 1.050 \text{ cm}^{-1}$$

La molécula de urea presenta la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ a $1.462,8 \text{ cm}^{-1}$ y la $\nu_{\text{s}}(\text{NCN})$ a $1.001,8 \text{ cm}^{-1}$ por lo que es de suponer que la tiourea, que presenta la primera de ellas a la frecuencia de $1.472,7 \text{ cm}^{-1}$ podría presentar la otra a unos $1.010-1.000 \text{ cm}^{-1}$ si no se acoplara con ninguna otra. Por último las vibraciones $\nu(\text{NH}_2)$ también suelen aparecer por esta zona en las amidas primarias, por lo que es de suponer que la $\nu_{\text{s}}; \nu(\text{NH}_2)a_1$ pueda acoplarse con las dos anteriores.

Los efectos isotópicos mostrados por tiourea al sustituir uno de los nitrógenos por ^{15}N , están de acuerdo con esto. La banda de $1.413,3 \text{ cm}^{-1}$ es sensible a la sustitución desplazándose aproximadamente 3 cm^{-1} por lo que no puede ser originada solamente por la tensión de $\text{C}=\text{S}$, como se había asignado primeramente (85), debiendo haber participación de ν_5 ó ν_6 o tal vez de ambas. Lo mismo puede decirse para la banda de $1.390,6 \text{ cm}^{-1}$ que aparece en la disolución en 11'22'tetracloroetano, que presenta idéntico desplazamiento.

La sensibilidad de la banda de $1.083,6 \text{ cm}^{-1}$ es muy elevada para ser debida exclusivamente a $\nu(\text{NH}_2)$. En la urea, la banda de $1.155,8 \text{ cm}^{-1}$ que contiene las vibraciones $\nu_5; \nu(\text{NH}_2)a_1$ y $\nu_{17}; \nu(\text{NH}_2)b_1$, prácticamente puras, con algo de participación de $\nu(\text{C}=\text{O})$, se desplaza unos $2,5 \text{ cm}^{-1}$ en la molécula isotópica $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ (Tabla XIII). En la tiourea $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$, el desplazamiento de $7,2 \text{ cm}^{-1}$ (ver Tabla XVI), puede ser explicado suponiendo que haya participación de la $\nu_6; \nu_{\text{s}}(\text{NCN})a_1$ cuyo desplazamiento para la urea era del orden de $10,5 \text{ cm}^{-1}$, con lo cual aumentaría la magnitud del efecto isotópico en la banda de $1.083,6 \text{ cm}^{-1}$.

Superpuesta con esta vibración compuesta, ha de encontrarse la vibración $\nu_{17}; \nu(\text{NH}_2)b_1$ ya que no hay otra banda que poderle asignar en esta zona.

experimentales de 17 cm^{-1} y $1,012$ indican que parece tratarse también de una vibración asimétrica de tensión NCN en la que hay más carácter de tensión $\text{C}-^{15}\text{N}$ que de tensión $\text{C}-^{14}\text{N}$. La explicación habrá de ser la misma que expusimos para la urea en las páginas 118 y siguientes, tratándose por lo tanto, no de una vibración fundamental de las moléculas ordinarias, sino de algunas que sufren efecto de campo estático.

En disolución de 11'22'tetracloroetano, no se ha podido observar este fenómeno, ya que la banda de 1.436 cm^{-1} que pudiese ser originada por la vibración ν_{16} , no está suficientemente precisa como para medir desplazamientos isotópicos o desdoblamientos si los hubiese (Fig. 37).

Vibraciones de deformación del grupo NH_2

Ya hemos dicho que la vibración $\nu_5; r(\text{NH}_2)a_1$ se acopla con la ν_6 y la ν_4 , y que la vibración $\nu_{17}; r(\text{NH}_2)b_1$ aparece superpuesta a la banda de $1.083,6\text{ cm}^{-1}$.

Las vibraciones $\nu_3; \delta(\text{NH}_2)a_1$ y $\nu_{15}; \delta(\text{NH}_2)b_1$ se han asignado en el sólido a dos bandas situadas a 1.625 cm^{-1} y 1.610 cm^{-1} (94), o bien a una sola a 1.617 cm^{-1} (85 y 96). En nuestros espectros en pastilla de BrK, y en Nujol (Fig. 35), sólo hemos obtenido una banda a $1.616,8\text{ cm}^{-1}$, a la que poder asignar ambas vibraciones. El desplazamiento de esta banda es menor que el que sufría la vibración $\nu_{15}; \delta(\text{NH}_2)b_1$ en la urea $^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, que aparecía a $1.625,6\text{ cm}^{-1}$ en la urea normal, y algo mayor que en la urea $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, como se puede ver en las Tablas XIII y XVI, lo que indica que lo más probable es que con la ν_{15} aparezca superpuesta la ν_3 que será un poco más sensible a la sustitución que la anterior.

En disolución de 11'22'tetracloroetano, aparecen dos bandas sensibles a $1.618,5\text{ cm}^{-1}$ y $1.598,8\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 37), la segunda de las cuales es más

sensible y más intensa que la primera. Al disminuir la concentración la banda de $1.618,5 \text{ cm}^{-1}$ tiende a desaparecer, por lo que llegamos a la conclusión de que estas dos bandas se deben a la vibración ν_3 y ν_{15} , en las moléculas asociadas y libres respectivamente. En el disolvente mixto, es de suponer que todos los NH_2 estén asociados con los grupos fuertemente polares del sulfóxido y que la banda de $1.619,4 \text{ cm}^{-1}$, de idéntica sensibilidad que la correspondiente en estado sólido, contenga las dos vibraciones $\tilde{\nu}(\text{NH}_2)$ de las moléculas asociadas. Por debajo de esta frecuencia aparece un hombro poco definido que pudiera ser debido a dichas vibraciones en las moléculas no asociadas. En todos los casos la magnitud del desplazamiento isotópico, es de $6,5\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$, excepto para la banda $1.618,5 \text{ cm}^{-1}$ en disolución de $11'22' \text{ C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ que es menor.

Las vibraciones de deformación de NH_2 fuera del plano se han asignado, una a 769 cm^{-1} , y otra a 411 cm^{-1} (85), y posteriormente a 460 cm^{-1} (96) esta última. Nosotros hemos encontrado a unos 760 cm^{-1} una banda muy débil de la que no hemos podido medir su posible desplazamiento en tanto que sí de la banda de 468 cm^{-1} , aunque bastante ancha, que se desplaza unos $2\text{--}2,5 \text{ cm}^{-1}$. Debido a la forma de las vibraciones ν_{11} y ν_{12} (Fig. 32), se deduce que la banda de 468 cm^{-1} dese ser asignada a $\nu_{11}w(\text{NH}_2)b_2$ que supone un movimiento del átomo de nitrógeno y por lo tanto ha de ser sensible a la sustitución isotópica por ^{15}N . La banda de 760 cm^{-1} , aunque no tenemos datos de desplazamiento de la misma, parece corresponder con la de 712 cm^{-1} en la molécula de urea, que se asignó a la vibración $\nu_{12};t(\text{NH}_2)b_2$ que no entrañaba movimiento del átomo de nitrógeno y no ostentaba efecto isotópico. El orden de asignación es por lo tanto inverso al de Stewart (85), que situaba el $w(\text{NH}_2)$ a mayor frecuencia que el $t(\text{NH}_2)$.

Vibraciones de deformación de esqueleto

La vibración de deformación fuera del plano $\nu_{10}; \Gamma b_2$ ha sido asignada a 629 cm^{-1} (85 y 96). Nosotros hemos observado una banda a $632,8 \text{ cm}^{-1}$ que se desplaza 2 cm^{-1} al sustituir uno de los átomos de nitrógeno por ^{15}N , conforme corresponde a una vibración que afecta a los núcleos de nitrógeno, y que está de acuerdo con la asignación a ν_{10} .

Las vibraciones de deformación en el plano $\nu_7; \Delta s a_1$ y $\nu_{18}; \Delta b_1$, han sido asignadas respectivamente a 463 cm^{-1} y a 486 cm^{-1} (85), pero mediante el cálculo de las coordenadas normales para tiourea se han situado a 488 cm^{-1} y 415 cm^{-1} respectivamente (94). Así pues el orden de aparición es distinto al que tienen en urea en que la ν_7 era la que estaba a menor frecuencia (ver Tabla XII).

Las bandas medidas por nosotros a 486 cm^{-1} y $411,7 \text{ cm}^{-1}$ presentan distinta sensibilidad a la sustitución siendo más afectada la de 486 cm^{-1} como puede verse en la Tabla XVI, lo cual está de acuerdo con las asignaciones propuestas (94 y 96), ya que tanto en la urea como en la tiourea hemos previsto que la vibración Δs fuera más sensible a la sustitución que la Δb (pág. 123). Puede observarse que la relación entre los desplazamientos de ambas vibraciones es parecido en los casos de las moléculas $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$ y $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$:

$$\text{a. Para urea } \Delta \nu_7 / \Delta \nu_{18} = \frac{3,35}{2,55} = 1,31$$

$$\text{b. Para tiourea } \Delta \nu_7 / \Delta \nu_{18} = \frac{3,50}{2,75} = 1,28$$

lo que también confirma dichas asignaciones.

4. Aplicación de la regla isotópica del producto

Para la pareja de moléculas de tiourea normal y monosustituída, la simetría pasa de ser C_{2v} en la normal a ser C_s en la isotópica, por lo que la regla del producto se aplicará a los tipos de simetría del grupo C_s , análogamente como se hizo con la pareja de moléculas urea normal y monosustituída (pág. 126). Como carecemos de datos de las vibraciones de tipo A_2 inactivo en el infrarrojo, únicamente podrá calcularse el valor experimental para el tipo A' del grupo C_s , que engloba a los tipos A_1 y B_1 del grupo C_{2v} (pág. 111).

Mediante la comparación del valor teórico con el experimental podremos aducir alguna prueba en favor de la exactitud de las asignaciones, y de la magnitud de los desplazamientos isotópicos medidos, especialmente en lo referente a la problemática asignación del componente de menor frecuencia en que se desdobra la banda de tensión asimétrica NCN, como vibración fundamental de las moléculas de tiourea.

Para calcular los valores teóricos orientamos la molécula de manera idéntica a la de la Figura 26, tomando los siguientes datos estructurales:

C=S.	1.669 $\overset{O}{\text{Å}}$	SCN.	121,9°
C-N.	1.319	NCN.	116,2

Calculados por difracción de electrones (101). Además suponemos por analogía con la urea los datos: (pág. 123)

N-H.	0,99 $\overset{O}{\text{Å}}$	y	HNH.	120°
------	------------------------------	---	------	------

La posición del centro de masas con tales ejes, es para la molécula normal $(x_o; y_o; z_o) = (0,000; 1,125; 0,00) \overset{O}{\text{Å}}$ y para la isotópica $(x_o^i; y_o^i; z_o^i) = (0,015; 1,110; 0,00) \overset{O}{\text{Å}}$. Los momentos de inercia necesarios referidos al centro de masas mediante el teorema de Steiner, son los siguientes:

$$I_z = 139,15 \text{ u.a.m. } \overset{O}{\text{Å}}^2 \quad I_z^i = 139,37 \text{ u.a.m. } \overset{O}{\text{Å}}^2$$

Los restantes parámetros necesarios para la aplicación de la regla de Teller-Piedlich, son $m = 14$, $m^i = 15$ las masas de los núcleos que se sustituyen, $M = 76$, $M^i = 77$ las masas de las moléculas normal e isotópica, con los que el valor teórico queda en la forma:

$$\Pi(w^i/w) = \sqrt{\frac{14^2}{15^2} \cdot \frac{77^2}{76^2} \cdot \frac{139,37}{139,15}} = 0,945$$

El valor experimental lo obtenemos haciendo la media con los datos en pastilla y en Nujol, sin tomar ningún dato de las disoluciones ya que el valor teórico está basado precisamente sobre los parámetros moleculares obtenidos en estado sólido.

$$\begin{aligned} \Pi(\nu^i/\nu) = 1/2 & \left[\frac{(3374,2)^4 (1609,9)^2 (1470,6) (1455,5) (1409,7) (1076,3)^2}{(3379)^4 (1616,8)^2 (1472,7) (1472,7) (1413,3) (1083,6)^2} \times \right. \\ & \times \frac{(726,3) (482,5) (408,9)}{(730) (486) (411,7)} + \frac{(3373,8)^4 (1609,9)^2 (1471,1) (1455,3)}{(3378,6)^4 (1616,6)^2 (1473) (1412,1)} \times \\ & \left. \times \frac{(1409,1) (1076,7)^2 (726,3) (482,5) (408,9)}{(1412,1) (1083,8)^2 (730) (486) (411,7)} \right] = 0,940 \end{aligned}$$

En este valor están incluidos los tres datos de frecuencias correspondientes a las vibraciones de tensión NCN, el de la tensión simétrica formando parte de las bandas compuestas citadas, (vide supra) y los dos componentes en que se desdobra la de tensión asimétrica. A continuación presentamos los valores que toma la expresión anterior cuando se excluye uno de dichos componentes alternativamente:

	Exp.	Teór.	Dif.
Excluyendo la banda de $1.455,5 \text{ cm}^{-1}$	0,950	0,945	+0,005
1.470,6	0,941	0,945	-0,004

Ambos valores se apartan casi lo mismo del valor teórico, pero para decidirse a excluir la banda de $1.455,5 \text{ cm}^{-1}$ creemos que podrá bastar el tener en cuenta el signo de las desviaciones. Los desplazamientos reales son siempre menores que los calculados para un vibrador armónico, por lo que tendrá que ser:

$$\prod (\nu^i/\nu) - \prod (w^i/w) \geq 0$$

de donde que el valor "Dif." ha de ser positivo. Por esta razón parece más oportuno excluir la banda de $1.455,5 \text{ cm}^{-1}$ como vibración fundamental de la misma manera que se excluyó su análoga de $1.445,4 \text{ cm}^{-1}$ de los espectros de urea $^{14}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$, ya que con ello las desviaciones del producto experimental son más racionales y se respeta a la vez el número permitido de 18 vibraciones fundamentales.

Esta consideración también apoya la suposición hecha de que la banda que aparece a $1.455,5 \text{ cm}^{-1}$ en la molécula de tiourea monosustituida $^{14}\text{NH}_2\text{CS}^{15}\text{NH}_2$ no es una vibración fundamental de las moléculas ordinarias, sino de las que sufren efecto de campo estático (págs. 118 y siguientes).

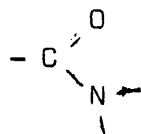
IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Para la realización de este trabajo se han sintetizado las siguientes moléculas: formamida-¹⁵N, acetamida-¹⁵N, benzamida-¹⁵N, urea-¹⁴¹⁵N₂, urea-¹⁵¹⁵N₂, y tiourea-¹⁴¹⁵N₂ con un contenido isotópico del 95 % en ¹⁵N en cada caso. Los dos primeros compuestos isotópicos han sido preparados según procedimientos desarrollados en el curso de esta investigación, poniéndose a punto su obtención en cantidades semimicro con buenos rendimientos y con la pureza final necesaria para el estudio espectroscópico.

Se han obtenido los espectros infrarrojos de estos compuestos en estado sólido y en disolución así como los de los respectivos patrones no sustituidos isotópicamente, determinando minuciosamente las frecuencias de cada una de las bandas de absorción y los efectos isotópicos originados por el nitrógeno-15.

Basándonos en estos efectos así como en los cálculos y datos de otra índole aportados por autores anteriores, se ha discutido la naturaleza de las bandas características del grupo -CONH₂, comunes a las amidas primarias, y la de las bandas peculiares de cada molécula en particular. La aplicación de las reglas isotópicas por especies de simetría ha sido de gran importancia para confirmar nuestras asignaciones y las estructuras geométricas de las moléculas estudiadas.

Los resultados obtenidos, constituyen la confirmación patente de la utilidad de la sustitución ¹⁴¹⁵N-¹⁵N, en la elucidación de la naturaleza de las bandas características de las amidas primarias, y son precursores de la aplicación del método al estudio de las bandas características de amidas secundarias y terciarias (bandas III, IV, V, etc), de otras moléculas continentales de la agrupación:



así como de compuestos nitrogenados más complejos. Especialmente se ha puesto de manifiesto la eficacia de esta sustitución isotópica en el estudio de las vibraciones de esqueleto, por llevarse a cabo el efecto isotópico en un átomo que forma parte de él, y no en uno periférico al mismo, como ocurre en las sustituciones hidrógeno-deuterio.

Como resultado de estos estudios se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. La sustitución del nitrógeno natural por nitrógeno-15 se muestra como un método apropiado para la interpretación de los espectros de absorción infrarroja de moléculas nitrogenadas. En este trabajo mediante los desplazamientos isotópicos producidos por dicha sustitución, se confirman las asignaciones de las bandas de absorción de los espectros de las siguientes moléculas: formamida, acetamida, benzamida, urea y tiourea.

Se modifican varias de dichas asignaciones relativas principalmente a las vibraciones de esqueleto, se introducen asignaciones adicionales no efectuadas anteriormente, y se proporciona seguridad a un gran número de las mismas que tenían hasta ahora sólo carácter provisional.

2. En todos los casos se confirma la posición de los hidrógenos del NH_2 en el mismo plano que el resto del grupo amida, para los compuestos en estado sólido.

3. Se han asignado las vibraciones de deformación de NH_2 fuera del plano. La vibración de torsión aparece entre $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ y no es sensible a la sustitución por nitrógeno-15, mientras que la vibración de aleteo, aparece siempre a menor frecuencia que la anterior, entre $700\text{--}450\text{ cm}^{-1}$, y es sensible a la sustitución isotópica por nitrógeno-15.
4. De las dos vibraciones de tensión del grupo NH_2 , la vibración de tensión asimétrica resulta más sensible a la sustitución por nitrógeno-15 que la simétrica. Se ha hecho un cálculo elemental de la relación entre sus respectivos desplazamientos: $\Delta \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) / \Delta \nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, suponiendo las vibraciones armónicas, que da una explicación satisfactoria de los valores experimentales, basado en las diferencias de amplitud con que vibra el nitrógeno en cada una de ellas.
5. Para el caso particular de la formamida hemos encontrado que la vibración de tensión C-N no participa apreciablemente en la banda I de amida, lo cual es de fundamental importancia si se tiene en cuenta que los porcentajes de participación calculados son del orden de un 30 %. Si admitimos que las bandas características del grupo -CONH_2 son siempre de la misma naturaleza, esto nos conduce a suponer que no se da el acoplamiento de las vibraciones de tensión C=O y C-N, al menos en magnitud importante. De acuerdo con esto, las bandas I y II de amida están originadas por las vibraciones $\nu(\text{C=O})$ y $\delta(\text{NH}_2)$ exclusivamente, predominando cada una de ellas respectivamente.
6. El orden de las bandas I y II puede a veces estar invertido, apareciendo la banda II a mayor frecuencia que la banda I, como se ha encontrado en los espectros del sólido en benzamida y urea.

7. En las agrupaciones $C'-CONH_2$, la vibración de tensión C-N se acopla con la de tensión C'-C dando como resultado una banda debida a la vibración de tensión asimétrica de C'CN y otra debida a la tensión simétrica, ambas sensibles a la sustitución isotópica por nitrógeno-15. La primera se situa próxima a 1.400 cm^{-1} y la segunda próxima a 1.000 cm^{-1} .
8. De las dos vibraciones de tensión NCN del espectro de urea, la vibración de tensión simétrica resulta más sensible que la asimétrica a la sustitución de los dos nitrógenos por ^{15}N . Se ha calculado la relación entre sus desplazamientos $\Delta\nu_s/\Delta\nu_{as}$ basándose en la diferencia de las amplitudes con que vibran los nitrógenos en cada una de ellas, suponiendo las vibraciones armónicas y explicándose los valores experimentales. Asimismo se ha calculado la relación entre las amplitudes con que vibra el átomo de carbono en cada una de las dos vibraciones de tensión NCN.
9. De las dos vibraciones de deformación de esqueleto dentro del plano del espectro de urea, Δ_s y Δ_{as} , la primera de ellas resulta más sensible a la sustitución de ambos nitrógenos por ^{15}N que la segunda. Se ha calculado la relación entre sus desplazamientos, suponiendo las vibraciones armónicas, basados en la diferencia de las amplitudes con que vibran los átomos de nitrógeno en cada una de ellas, y explicándose los valores experimentales. Asimismo se ha calculado la relación entre las amplitudes con que vibra el átomo de carbono en cada una de las vibraciones citadas.

10. La sustitución de uno solo de los nitrógenos de urea o tiourea por nitrógeno-15, origina el desdoblamiento en dos de la banda asignada a la vibración $\nu_{as}(NCN)b_1$ en los espectros de los sólidos. Mediante la aplicación de las reglas isotópicas se ha demostrado que la banda "sobrante" no es una vibración fundamental de las moléculas de urea o tiourea. Se ha asignado a la vibración $\nu_{as}(NCN)$ en un cierto número de moléculas que sufren efecto de campo estático.
11. En el espectro de tiourea, se acoplan las vibraciones $\nu_s(NCN)a_1$, $\nu(C=S)a_1$ y $r(NH_2)a_1$ dando tres bandas compuestas sensibles a la sustitución isotópica por nitrógeno-15.
12. La vibración de deformación de esqueleto dentro del plano, pseudosimétrica, Δ_s del grupo $-CONH_2$, aparece siempre en la zona de 650-550 cm^{-1} presentando en todos los casos la misma sensibilidad a la sustitución isotópica por ^{15}N , sin acoplarse con ninguna otra.
13. Se confirma la orientación del CH_3 en la molécula de acetamida, con un hidrógeno en el plano $C'CON$.

V. BIBLIOGRAFIA

1. R.B. Corey and J. Donohue., J. Am. Chem. Soc., 72, 2899 (1950).
2. R.B. Corey and L. Pauling., Proc. Royal Soc. London, B 141, 10 (1953).
3. R.B. Corey, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, 8, 310 (1951).
4. R.B. Corey and L. Pauling, Fortschr. Chem. og. Naturstoffe, 11, 18 (1954).
5. L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell, New York 1960.
6. J. Morcillo y R. Madroñero, Aplicaciones prácticas de la espectroscopia infrarroja, Universidad de Madrid, 1962.
7. R.N. Jones and C. Sandorfy, Chemical Applications of Spectroscopy, Interscience, New York, 1956.
8. B. Cleverly, citado por Jones y Sandorfy (?).
9. M. Davies and H.E. Hallam, Trans. Faraday Soc., 47, 1170, (1951).
10. M. Davies and J.C. Evans, J. Chem. Phys., 20, 342 (1952).
11. P.G. Puranik and K. Venkata Ramiah, J. Mol. Spectroscopy, 3, 486 (1959).
12. L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2ª edición, Methuen, London, 1962.
13. C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York, 1963.
14. R.M. Badger and R.D. Waldron, J. Chem. Phys, 18, 566 (1950).
15. R.M. Badger and R.D. Waldron, J. Chem. Phys, 26, 255 (1957).
16. R. Mecke und W. Kutzelnigg, Spectrochim. Acta, 16, 1216 (1960).
17. R. Mecke und W. Kutzelnigg, Spectrochim. Acta, 16, 1225 (1960).

18. W. Kutzelnigg und R. Mecke, Zeitschrift für Elektrochemie, 65, 109 (1961).
19. R.E. Richards and H.W. Thompson, J. Chem. Soc., 1248 (1947).
20. H.M. Randall, R.G. Fowler, N. Fuson and J.R. Dangle, Infrared Determination of Organic Structures, Van Nostrand, Princeton, 1949. Citado por Bellamy (12).
21. T. Miyazawa, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 76, 341 y 1018 (1955).
22. T. Miyazawa, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., 77, 171, 321, 526, 619 (1956).
23. T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, J. Chem. Phys., 24, 408 (1956).
24. T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, J. Chem. Phys., 29, 611 (1958).
25. I. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1359 (1960).
26. I. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1279 (1962).
27. A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima, Spectrochim. Acta, 10, 170 (1957).
28. H.C. Urey, Nature, 181, 1458 (1958).
29. J. Overend and J.R. Scherer, J. Chem. Phys., 32, 1289 (1960).
30. E.B. Wilson Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw Hill Books, New York, 1955.
31. Mansel Davies, editor, Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Elsevier, Amsterdam, 1963).

12. G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1962.
33. O. Redlich, *Z. Physik. Chem.*, B 28, 371 (1935) y E. Teller citado por varios en *J. Chem. Soc.*, 971 (1936).
34. J.C. Decius and E.B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 19, 1409 (1951).
35. S. Flügge, editor, *Encyclopedia of Physics*, vol. XXVI, Springer Verlag, Berlín, 1958.
36. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1965.
37. S.J. Cyvin, *Acta Chem. Scand.*, 1400 (1959).
38. M. Tsuboi, *Spectrochim. Acta.*, 16, 505 (1960).
39. L.S. Gray Jr, V.A. Fassel and R.N. Kniseley, *Spectrochim. Acta*, 16, 514 (1960).
40. S. Weckherlind und W. Lüttke, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64, 1228 (1960).
41. R.N. Kniseley, V.A. Fassel, E.L. Farqhar and L.S. Gray, *Spectrochim. Acta*, 18, 1217 (1962).
42. M. Tsuboi, *Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. and Specttry*, Tokyo, 1962 (A.108).
43. W. Lüttke, *IX Congreso Europeo de Espectroscopía Molecular*, Madrid, 1967.
44. I.U.P.A.C, *Tables of Wave Numbers for the Calibration of Infrared Spectrometers*, Butterworths, London, 1961.
45. A. Murray and L. Williams, *Organic Syntheses with Isotopes*, vol. II, Interscience, New York, 1958.

46. A. Verley, Bull. Soc. Chim. Paris, 691 (1893).
47. W.S. Fones and J. White, Arch. Biochem., 20, 118 (1949).
48. D.L. Williams, USAEC, Report AECU 664.
49. L.F. Cavalieri, V.E. Blair and G.B. Brown, J. Am. Chem. Soc., 70, 1240 (1948).
50. K. Bloch, R. Schönheimer and D. Rittenberg, J. Biol. Chem., 138, 161 (1941).
51. A.A. Plentl and R. Schönheimer, J. Biol. Chem., 153, 210 (1944).
52. J. Lecomte et R. Fraymann, Bull. Soc. Chim., 8, 612 (1941).
53. L. Kahovec und H. Wassmtuh, Z. Physik. Chem., B 48, 70 (1941).
54. J.C. Evans, J. Chem. Phys., 22, 1228 (1954).
55. P.G. Puranik and K. Venkata Ramiah, J. Mol. Spectroscopy, 3, 486 (1959).
56. P.G. Puranik and L. Sirdeshmukh, Proc. Indian Acad. Sci. Sect., A 56, 115 (1962).
57. J. Ladell and B. Post, Acta Cryst., 2, 559 (1954).
58. R.A. Kromhout and G.B. Moulton, J. Chem. Phys., 25, 35 (1956).
59. R.J. Kurland and E.B. Wilson Jr, J. Chem. Phys., 27, 585 (1957).
60. C.C. Costain and J.M. Dowling, J. Chem. Phys., 32, 158 (1960).
61. R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci., A 5, 200 (1937).
62. H.W. Reitz und J. Wagner, Z. Physik. Chem., B 43, 339 (1939).
63. L. Kahovec und K. Knolmüller, Z. Physik. Chem., B 51, 49 (1942).

64. E. Spinner, *Spectrochim. Acta*, 15, 95 (1959).
65. W. Kutzelnigg und R. Mecke, *Spectrochim. Acta*, 18, 549 (1962).
66. S.S. Raskin y A.W. Setschkarew, *Doklady Nauk, CCCP*, 128, 67 (1959).
67. F. Senti and D. Harker, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2008 (1940).
68. M. Aoki and M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 429 (1953).
69. H.W. Thompson, editor, *Advances in Spectroscopy*, vol I, Interscience, London, 1959.
70. G. Dellepiane and J. Overend, *Spectrochim. Acta*, 22, 593 (1966).
71. M.T. Forel and M. Fouassier, *Spectrochim. Acta*, 24, A 311 (1968).
72. H.W. Thompson, editor, *Advances in Spectroscopy*, vol II, Interscience, London, 1961.
73. E.W. Schmid, J. Brandmüller und G. Nonnenmacher, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64, 726 (1960).
74. S. Pinchas, D.Samuel and M. Weiss-Brodav, *J. Chem. Soc.*, 1688 (1961).
75. B.R. Penfold and J.C.B. White, *Acta Cryst.*, 12, 130 (1959).
76. J.M. Lebas, Thèses présentée à la Faculté de Sciences de l'Université de Bordeaux, 1958.
77. T. Miyazawa, *J. Mol. Spectroscopy*, 4, 155 (1960).
78. N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange and M.L. Josien, *Spectrochim. Acta*, 16, 106 (1960).
79. J.K. Wilmshurst and H.J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 35, 911 (1957).
80. D.H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, 2, 253 (1955).

81. E.B. Wilson Jr, Phys, Rev., 45, 706 (1934).
82. W. Gerrard, E.F Money and H.A. Wills, J. Chem. Soc., 3153 (1961).
83. D. Steele and E.R. Lippincott, J. Mol. Spectroscopy, 6, 238 (1961).
84. J.H.S. Green, W. Knyaston and A.S. Lindsey, Spectrochim. Acta, 17, 486 (1961).
85. J.E. Stewart, J. Chem. Phys., 26, 248 (1957).
86. Z. Piasek and J. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci. Sect. Sci. Chim., 10, 113 (1962).
87. I. Laulicht, S. Pinchas, E. Petreanu and D. Samuel, Spectrochim. Acta, 21, 1487 (1965).
88. O.V. Nefedov and O.V. Fialkovs'ka, Optika i Spektroskopiya, 20(5), 798 (1966).
89. R.W.G. Wyckoff and R.B. Corey, Z. Krist., 89, 462 (1934).
90. P. Vaughan and J. Donohue, Acta Cryst., 5, 530 (1952).
91. E.R. Andrew and D. Hyndman, Proc. Phys. Soc. Ser, A 66, 1187 (1953).
92. J.E. Worsham, H.A. Levy and S.W. Peterson, Acta Cryst., 10, 319 (1957).
93. K.W.F. Kohlrausch und J. Wagner, Z. Physik. Chem., B 45, 229 (1940).
94. A. Yamaguchi, R.B. Penland, S. Mizushima, T.J. Lane, C. Curran and J.V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., 80, 527 (1958).
95. E. Spinner, Spectrochim. Acta, 15, 95 (1959).
96. W. Kutzelnigg und R. Mecke, Spectrochim. Acta, 17, 530 (1961).
97. O.V. Nefedov y O.V. Fialkovs'ka, Ukr. Fiz. Zhur., 10, 778 (1965).

98. R.G. Wyckoff and R.B. Corey, Z. Krist., 81, 386 (1932).
99. N.R. Kunchur and M. Truter, J. Chem. Soc., 2551 (1958).
100. Z.V. Zvonkova y Yu. Tashpulatov, Kristallograviya, 3, 553 (1958).
101. Z.V. Zvonkova, V. Ya. Krivnov y A.N. Khvatkina, Kristallografiya, 11, 385 (1966).
102. Herman A. Szymanski, Interpreted Infrared Spectra, vol. I, Plenum Press, New York, 1964.

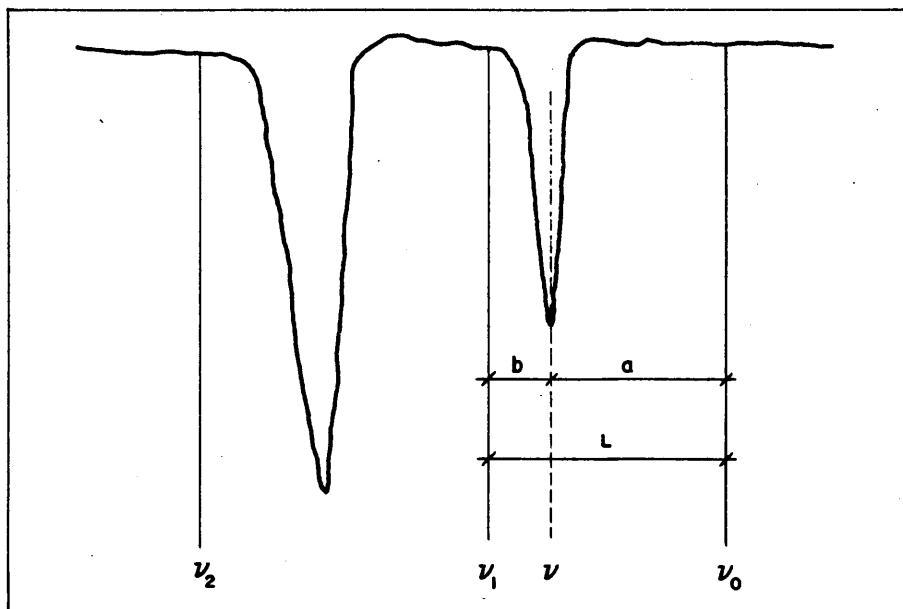


FIG. 2.- METODO DE MEDIDA DE LOS NUMEROS DE ONDA.

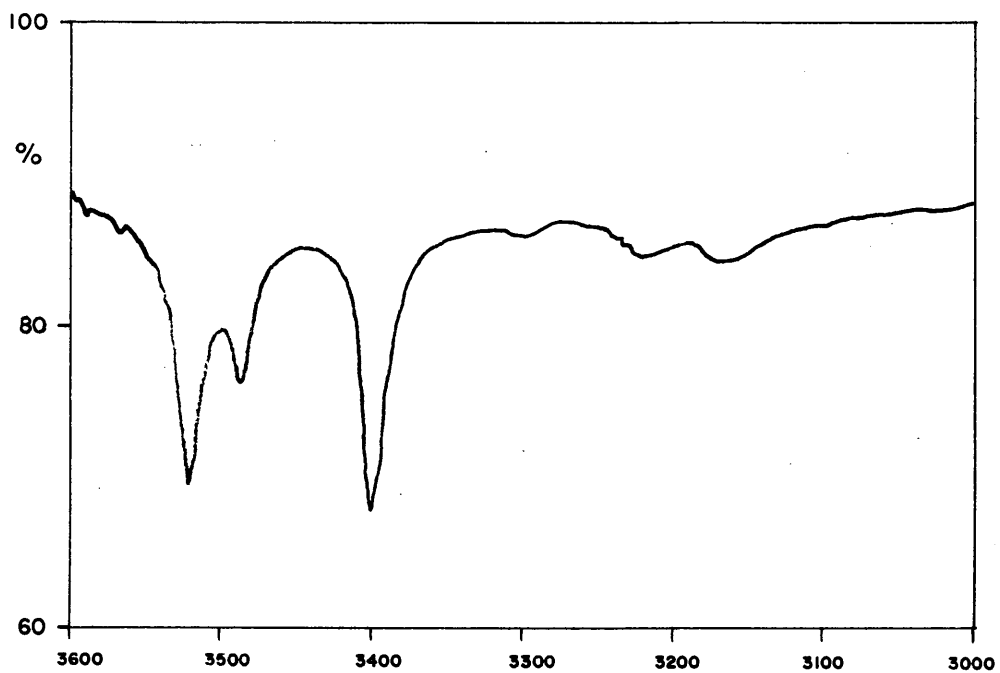


FIG. 3.- ZONA DE TENSION N-H. DE FORMAMIDA DISUELTA EN S_2C .

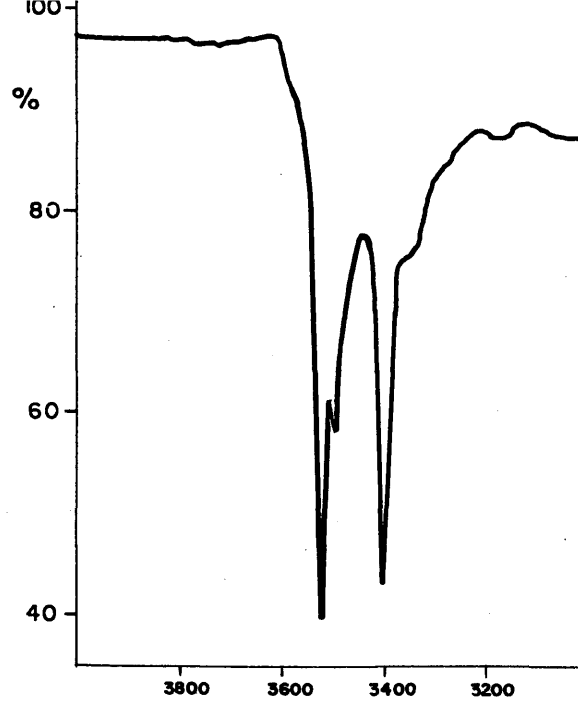


FIG.4.- ZONA DE TENSION N-H. FORMAMIDA DISUELTA EN Cl_3CH .

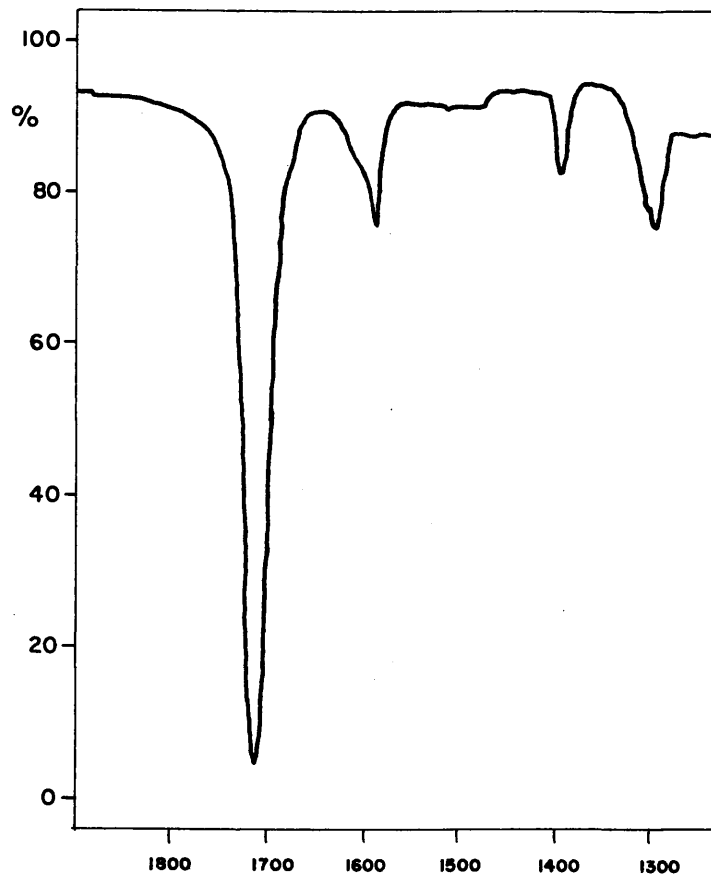


FIG.5.- ZONA DE LAS BANDAS I Y II. FORMAMIDA DISUELTA EN Cl_3CH .

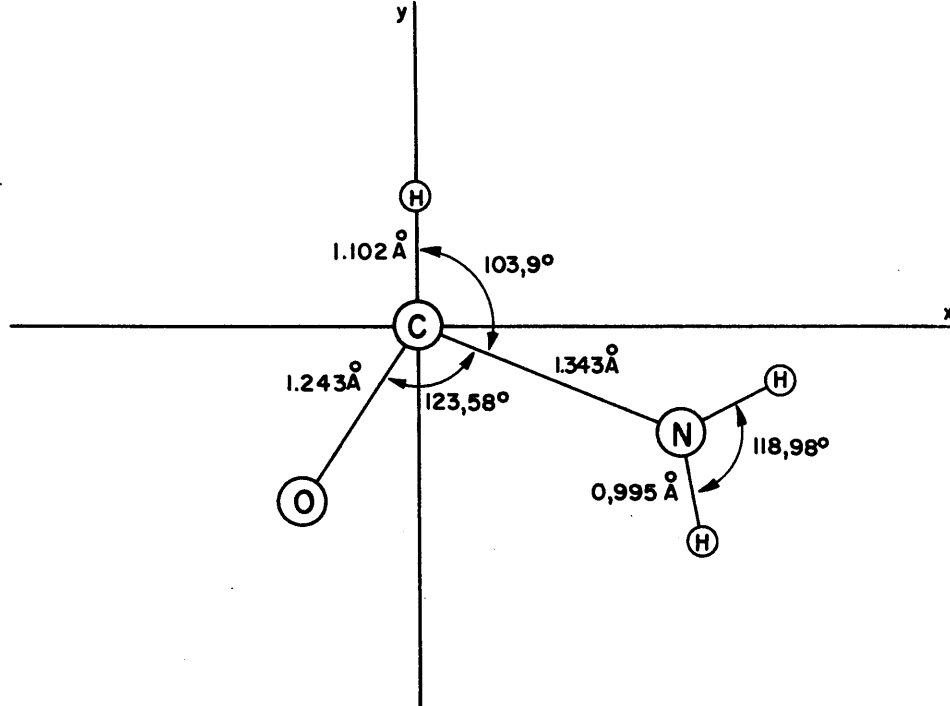


FIG. 6.- ORIENTACION DE LOS EJES EN LA MOLECULA DE FORMAMIDA PLANA.

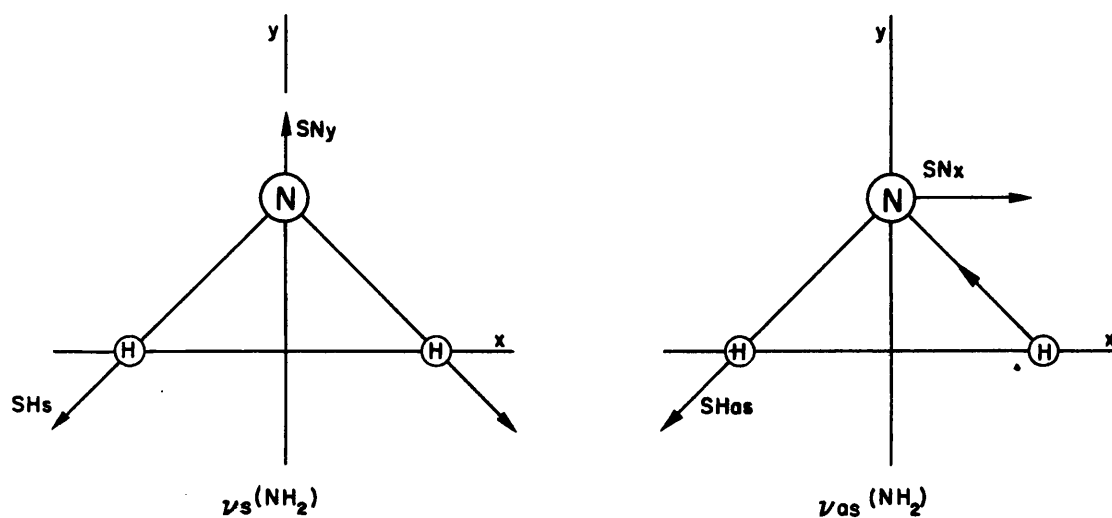


FIG. 7.- VIBRACIONES DE TENSION DE NH₂.

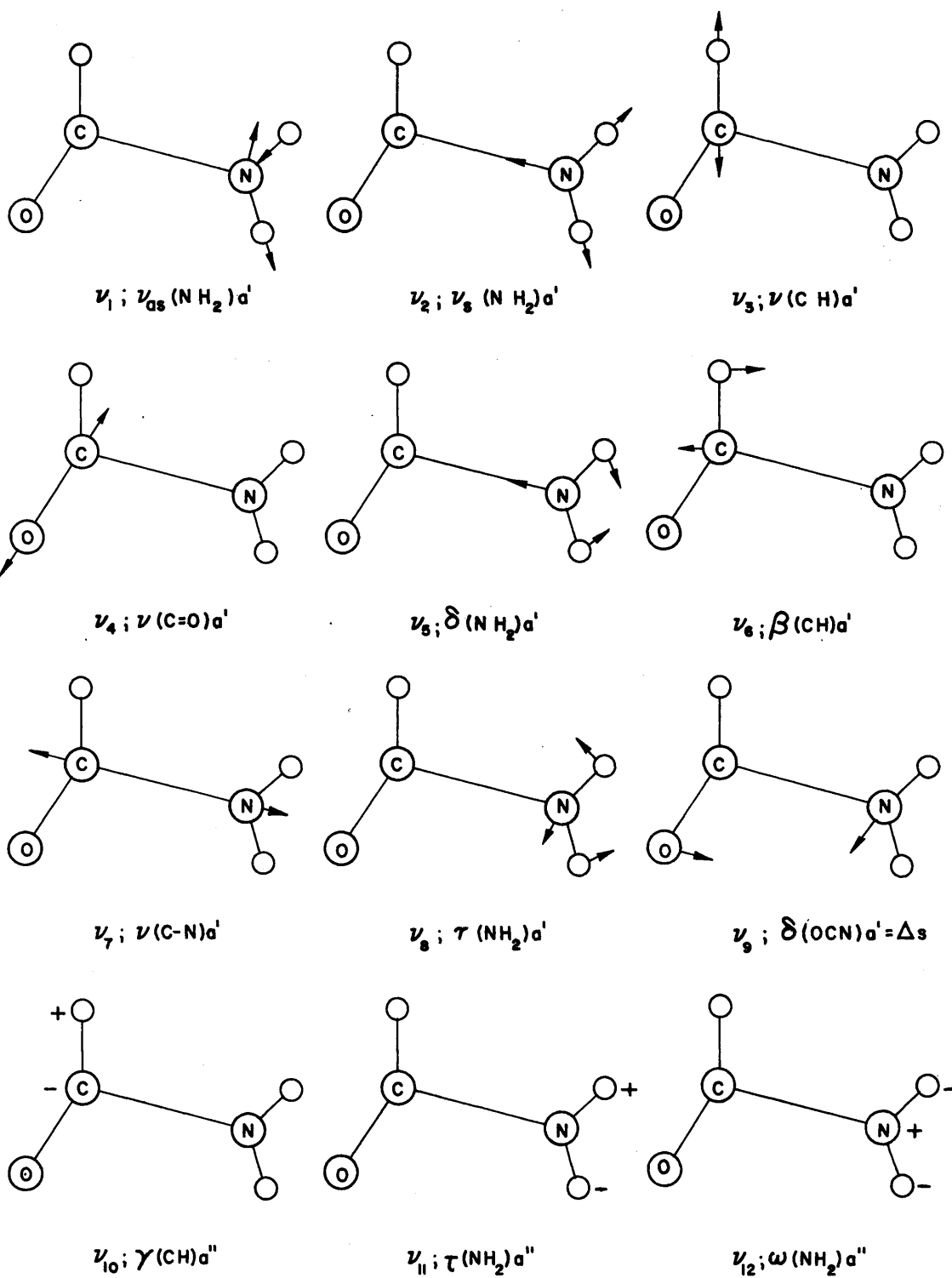


FIG.8.- VIBRACIONES NORMALES DE FORMAMIDA

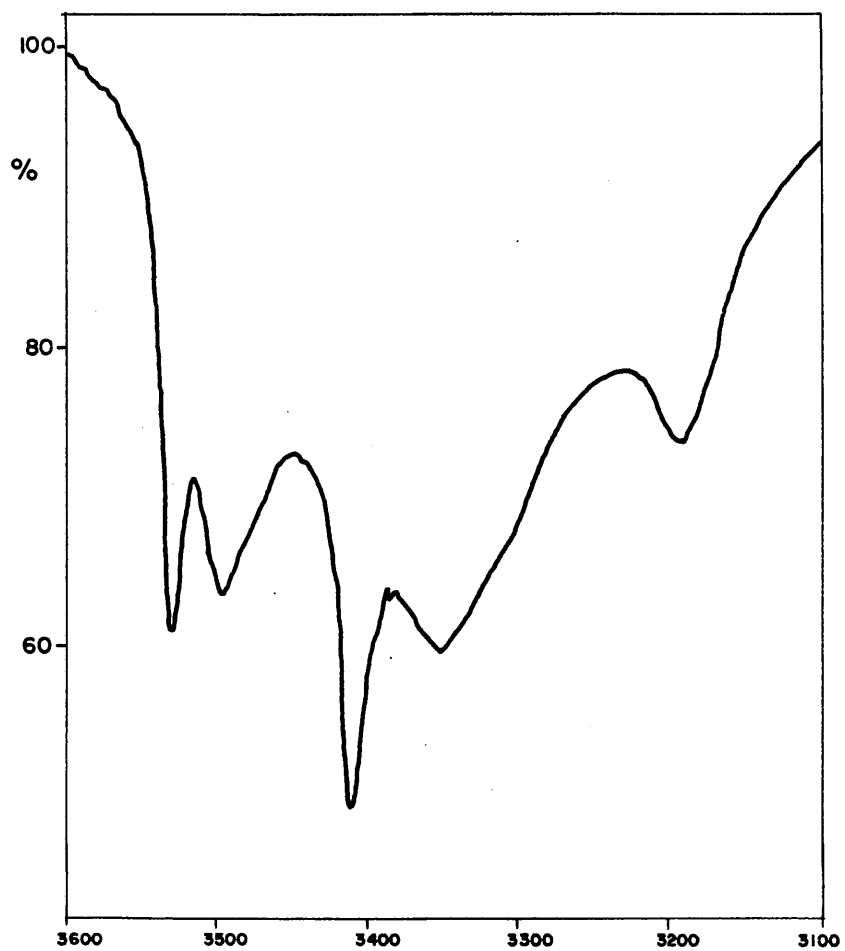


FIG.IO.- ZONA DE TENSION N-H DE ACETAMIDA DISUELTA EN CL_3CH .

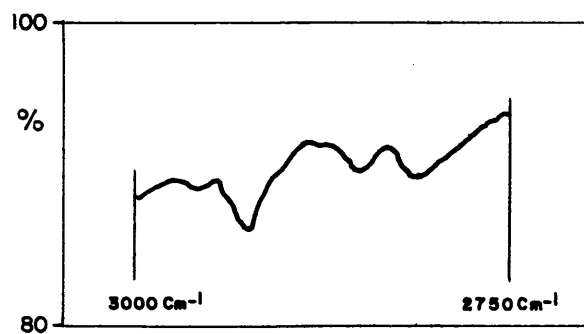


FIG.II.- ZONA DE TENSION DE C-H DE ACETAMIDA EN PASTILLA DE BrK.

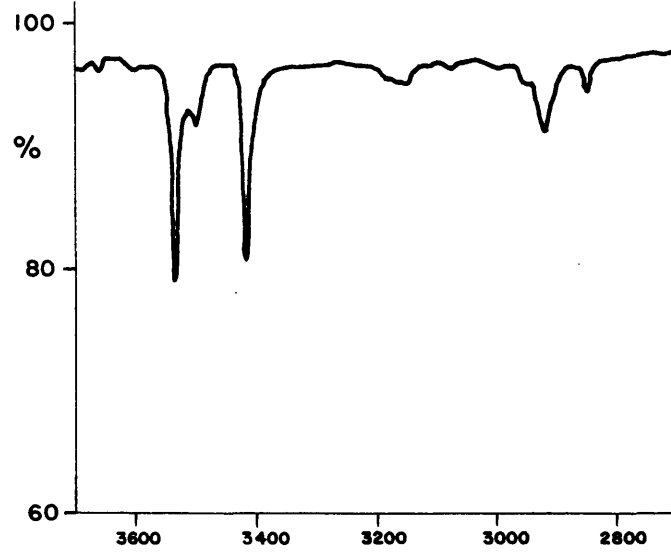


FIG.12.- ZONA DE TENSION N-H Y C-H. ACETAMIDA DISUELTA EN CDCl_3 .

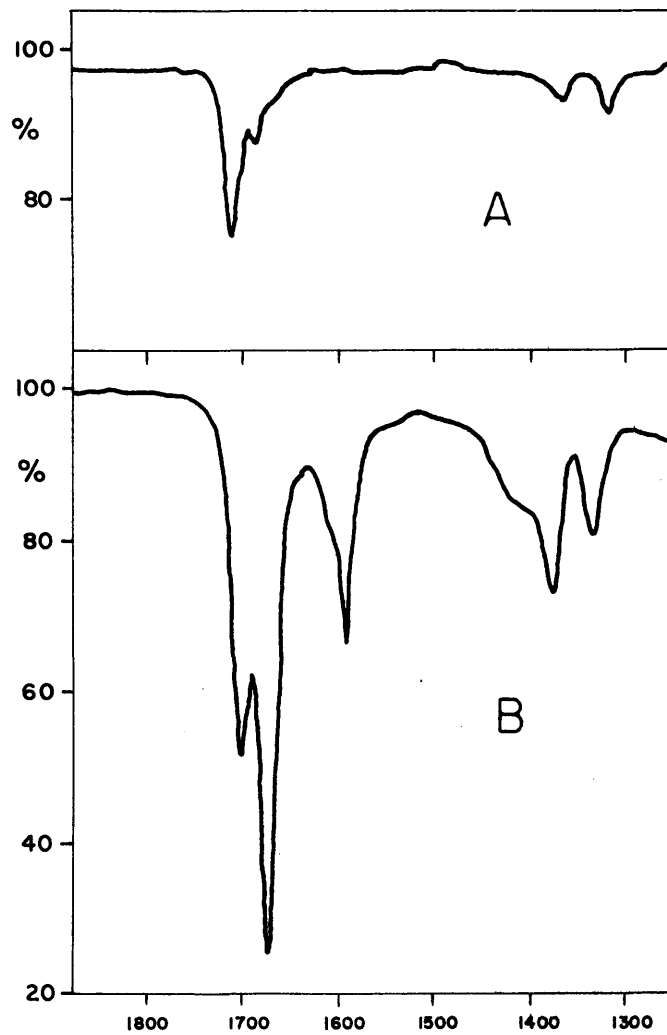


FIG.13.- ZONA DE LAS BANDAS I Y II. ACETAMIDA DISUELTA EN:
A) CDCl_3 ; B) CHCl_3 .

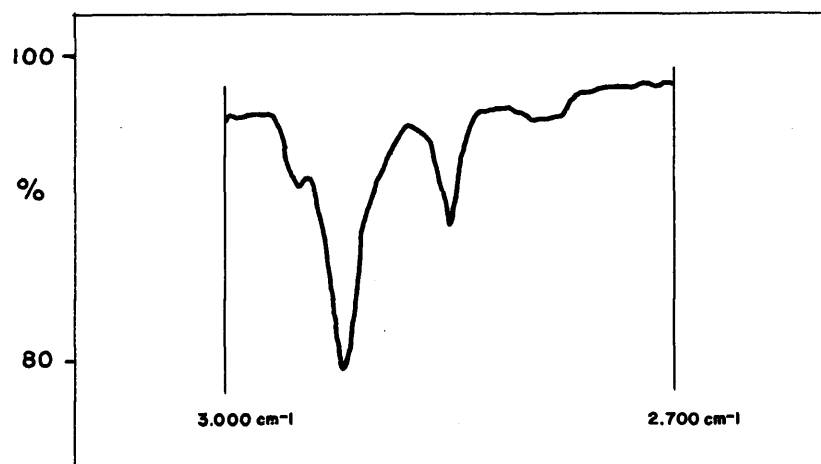


FIG.14.- ZONA DE TENSION DE C-H DE ACETAMIDA DISUELTA EN S_2C .

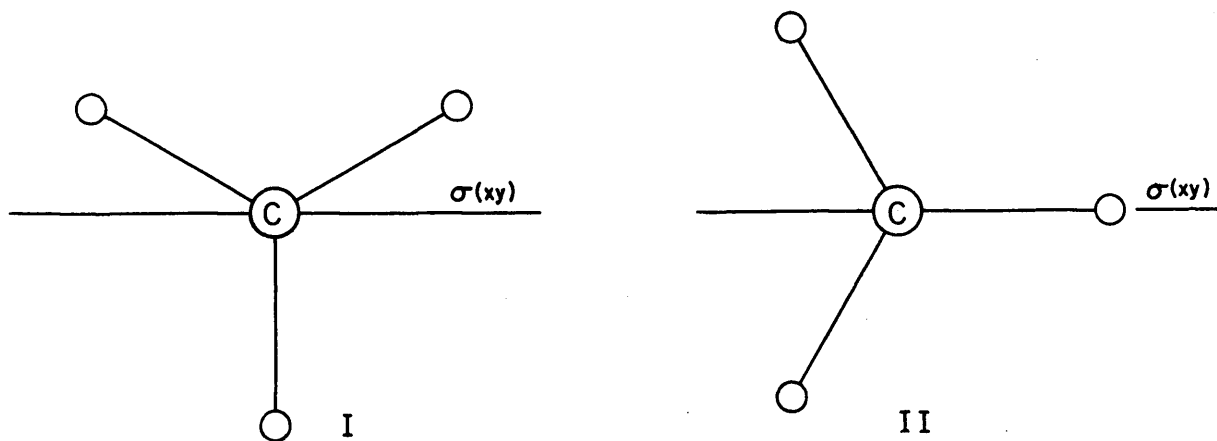


FIG.15.- ORIENTACIONES DEL RADICAL CH_3 RESPECTO A UN PLANO.

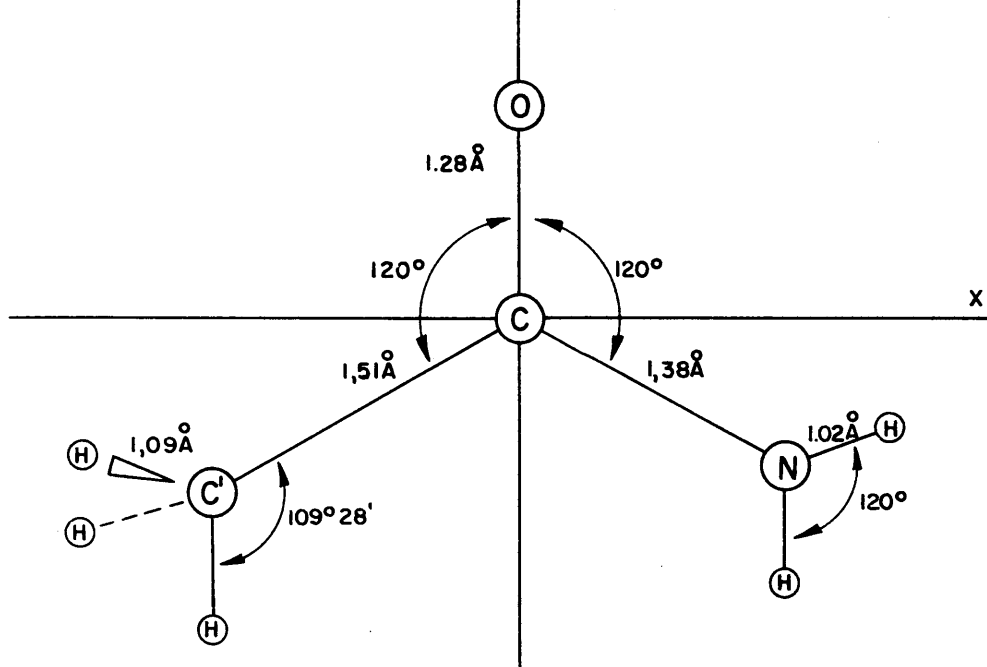


FIG.16.- ORIENTACION DE LOS EJES EN LA MOLECULA DE ACETAMIDA.

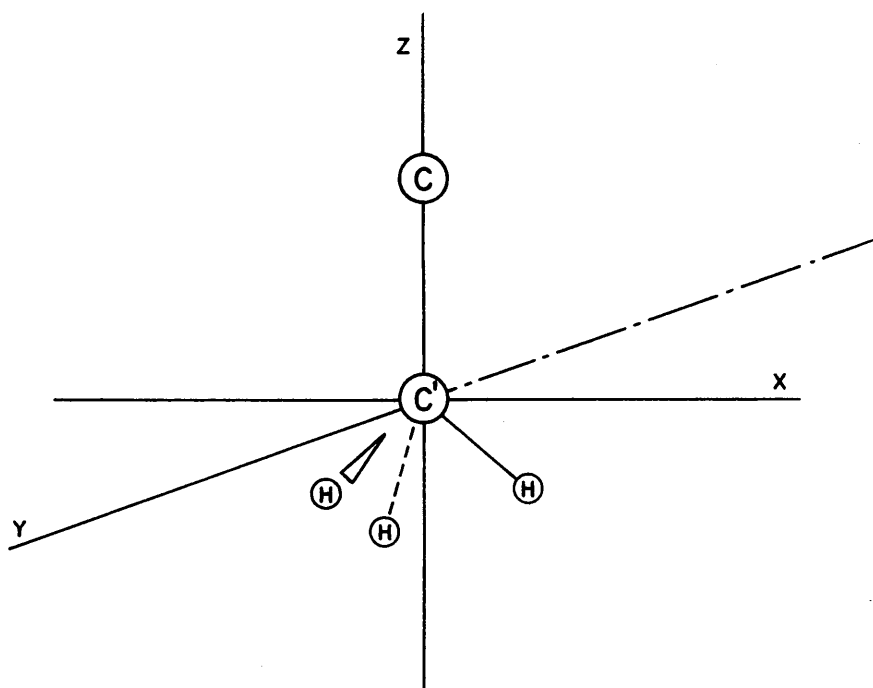


FIG.17.- RADICAL $\cdot\text{CH}_3$ CON SIMETRIA C_{3v} .

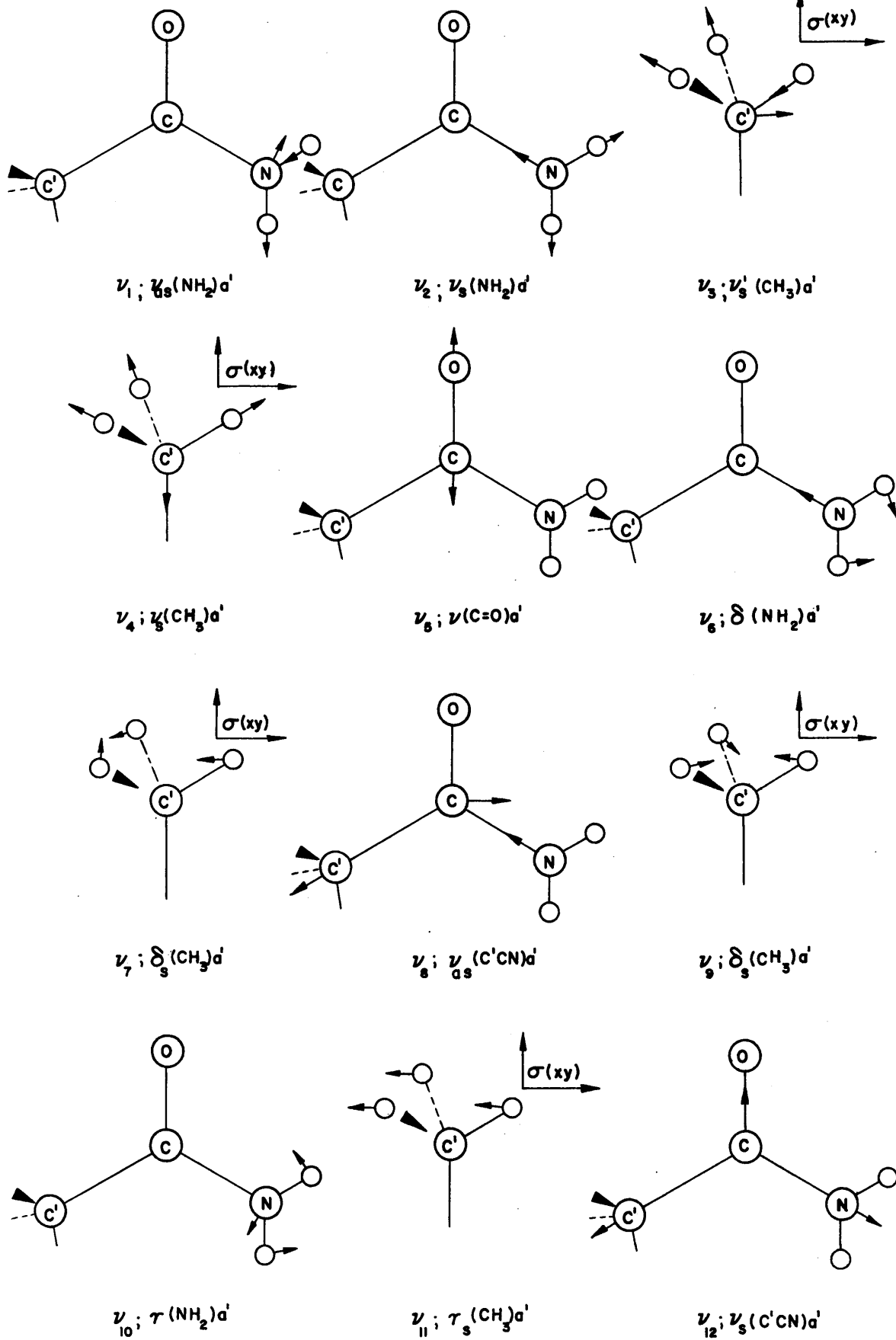


FIG.18.- VIBRACIONES NORMALES DE ACETAMIDA

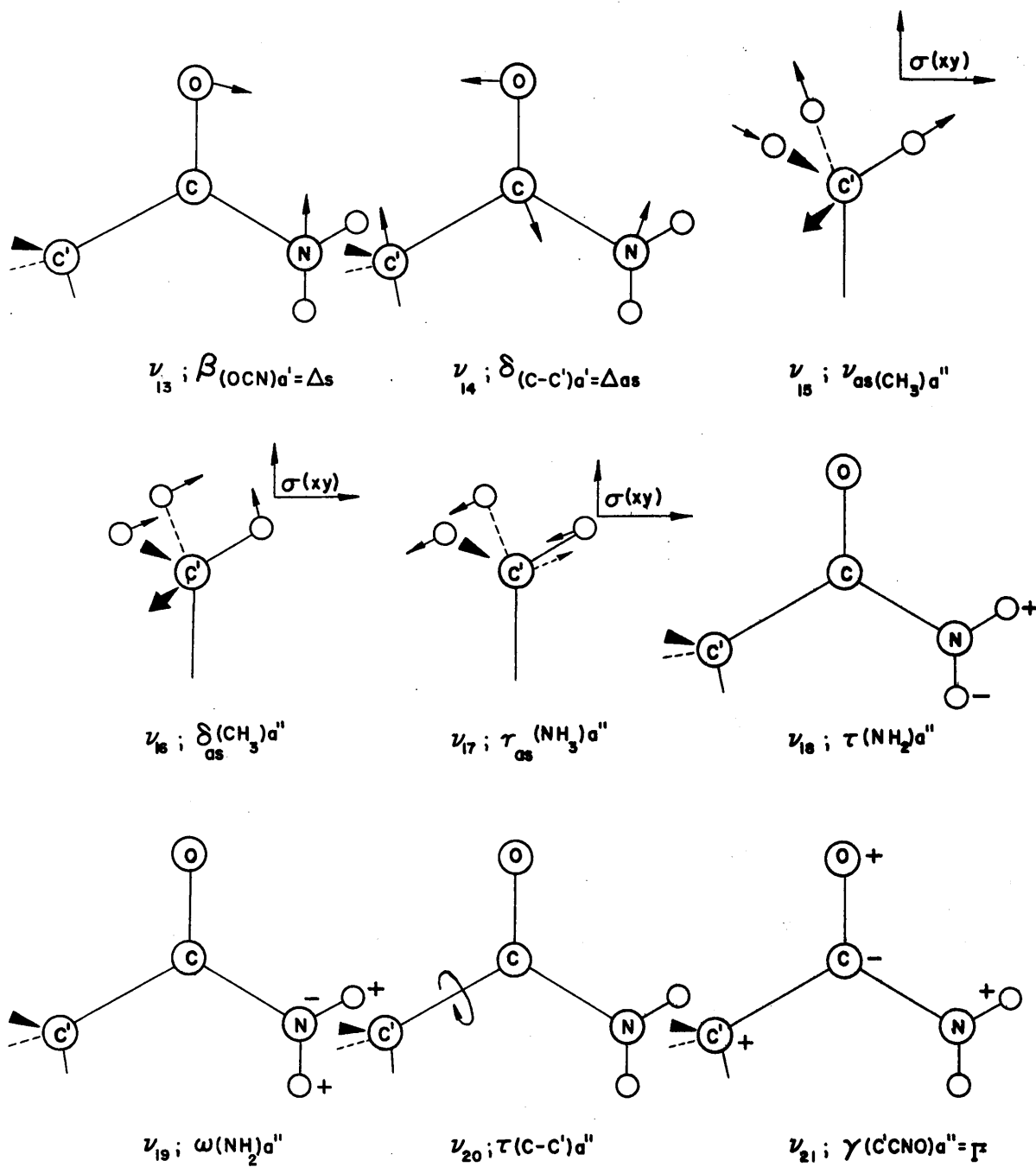


FIG.18 bis.-VIBRACIONES NORMALES DE ACETAMIDA



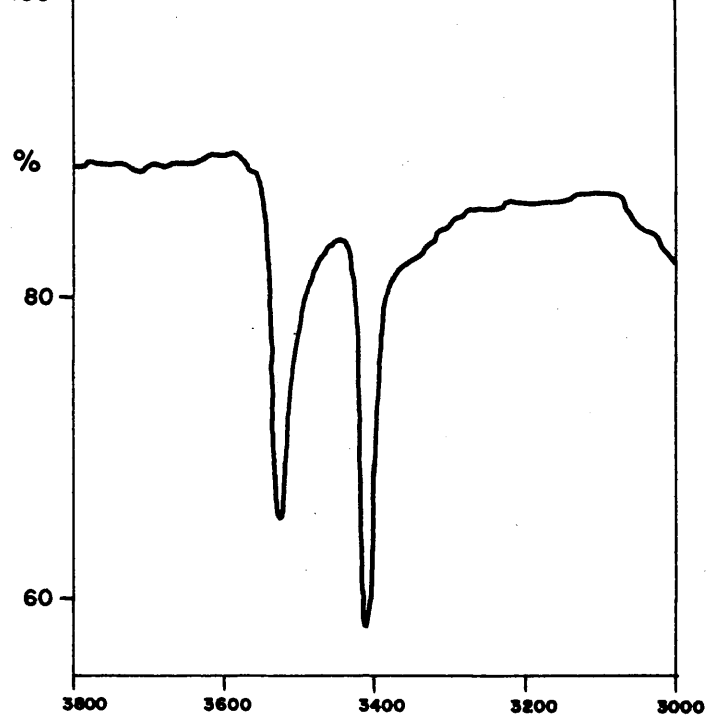


FIG. 22.- ZONA DE TENSION N-H. BENZAMIDA DISUELTA EN CL_3CH .

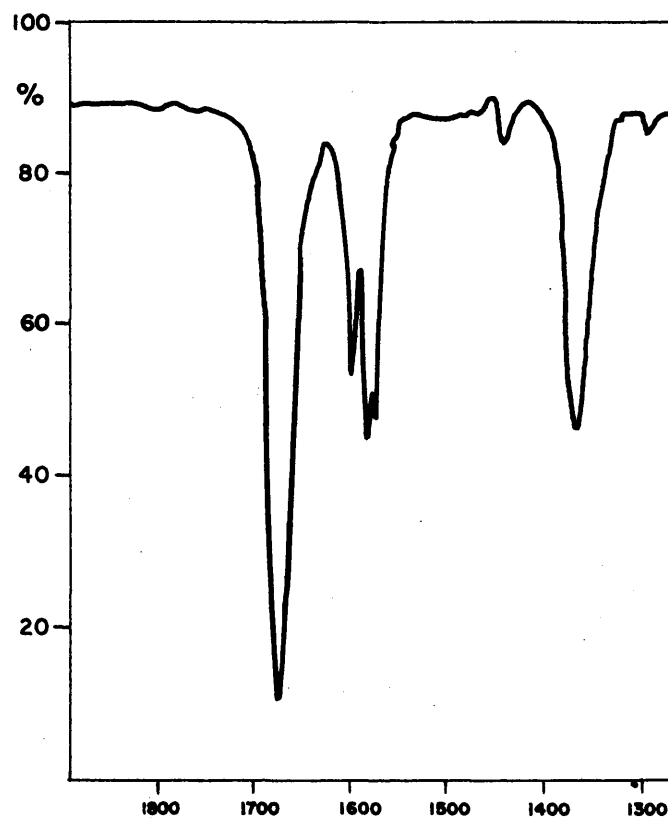


FIG. 23.- ZONA DE LAS BANDAS I Y II. BENZAMIDA DISUELTA EN CL_3CH .

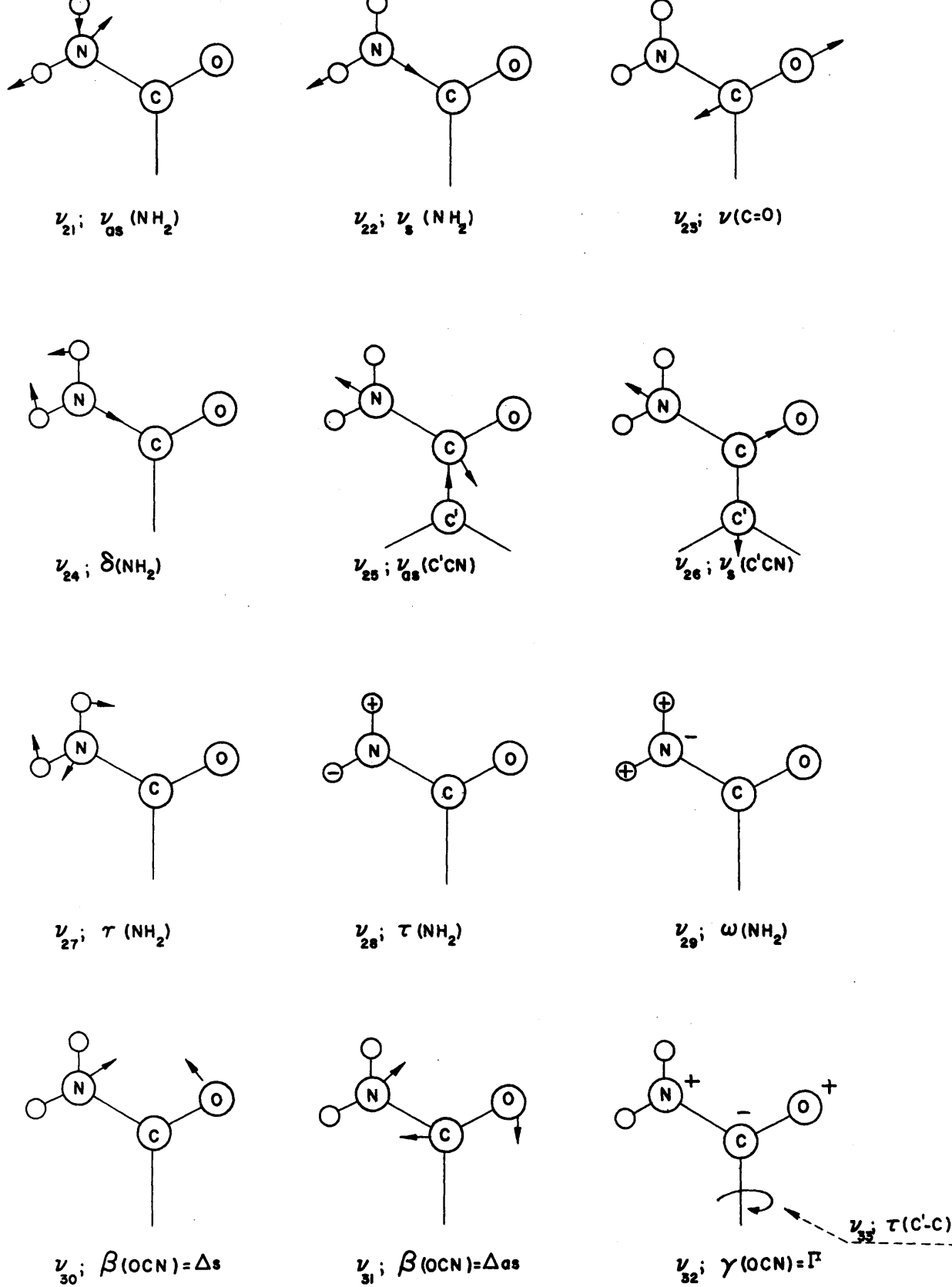


FIG.24.- VIBRACIONES NORMALES DEL -CONH₂ DE BENZAMIDA.

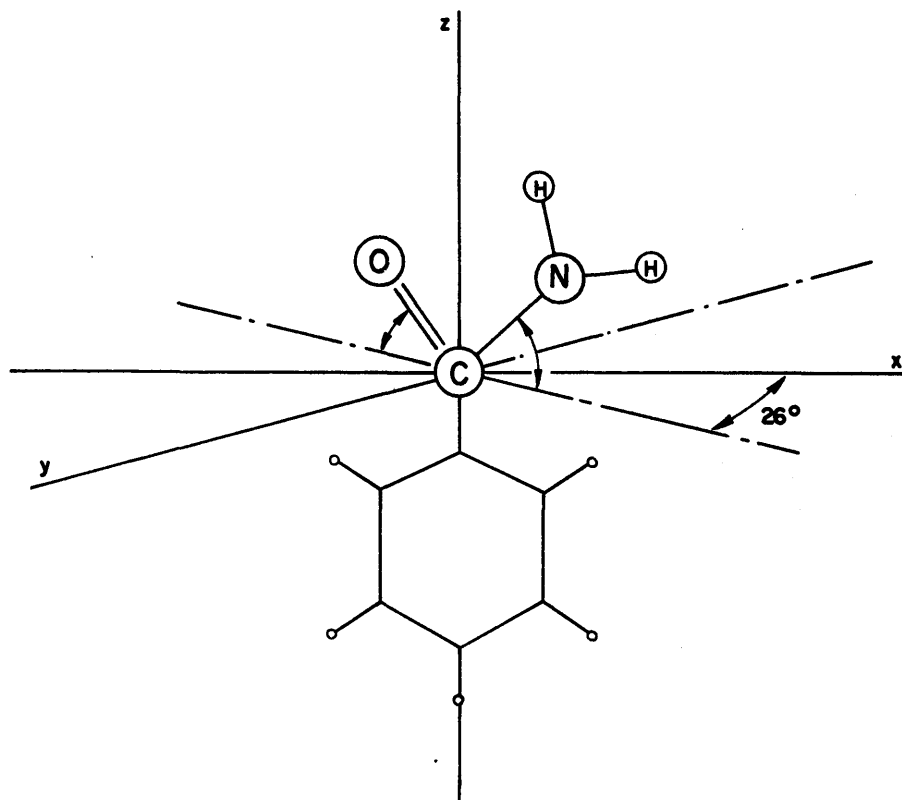


FIG.25.- ORIENTACION DE LOS EJES EN LA MOLECULA DE BENZAMIDA.

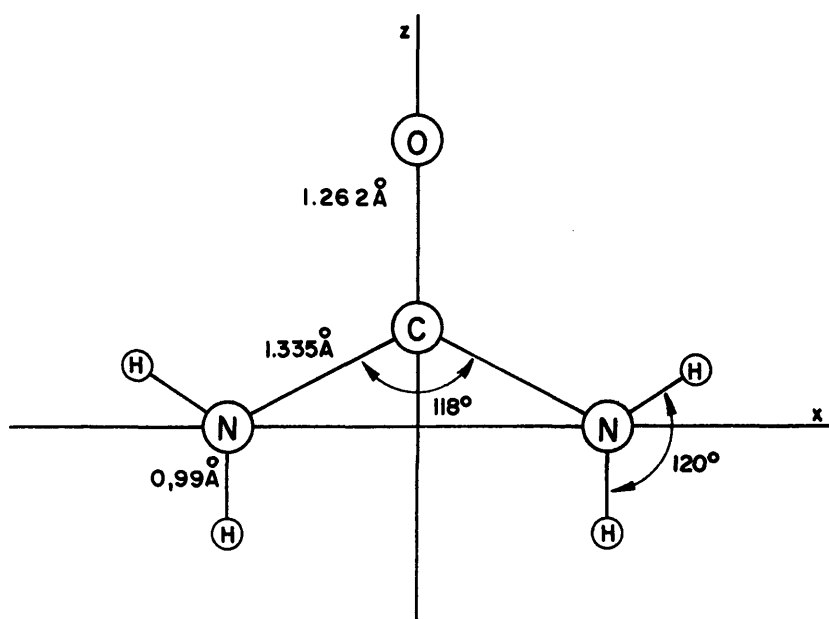


FIG.26.- ORIENTACION DE LOS EJES EN LA MOLECULA DE UREA.

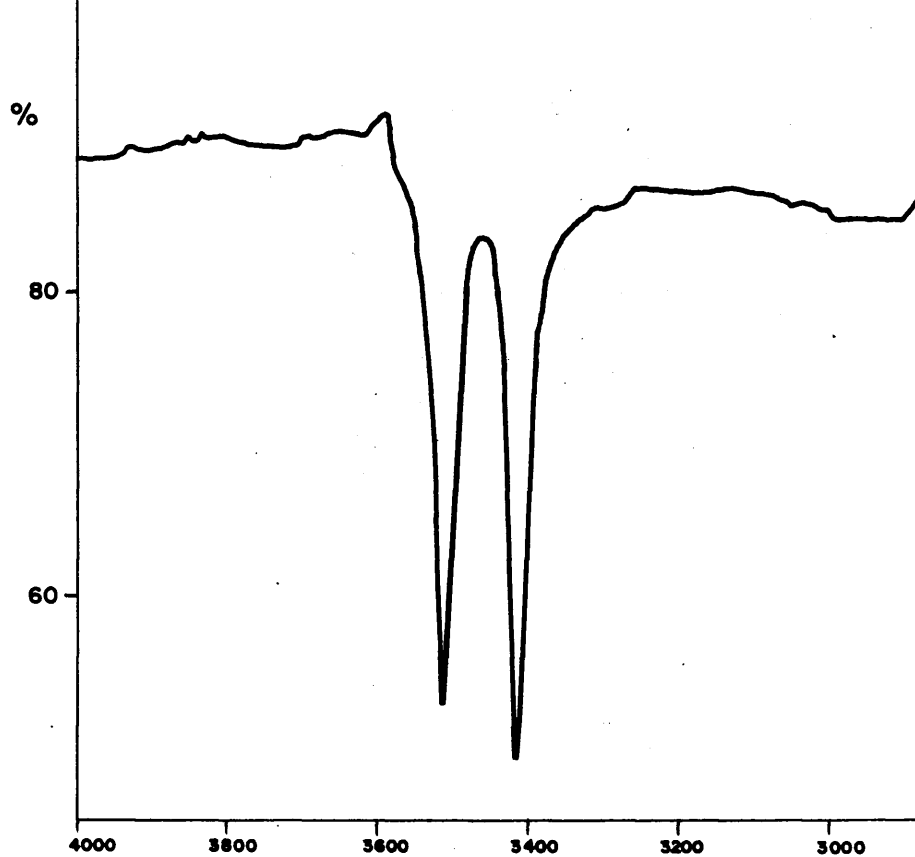


FIG.28.- ZONA DE TENSION N-H. UREA DISUELTA EN SIM -C₂ H₂ CL₄.

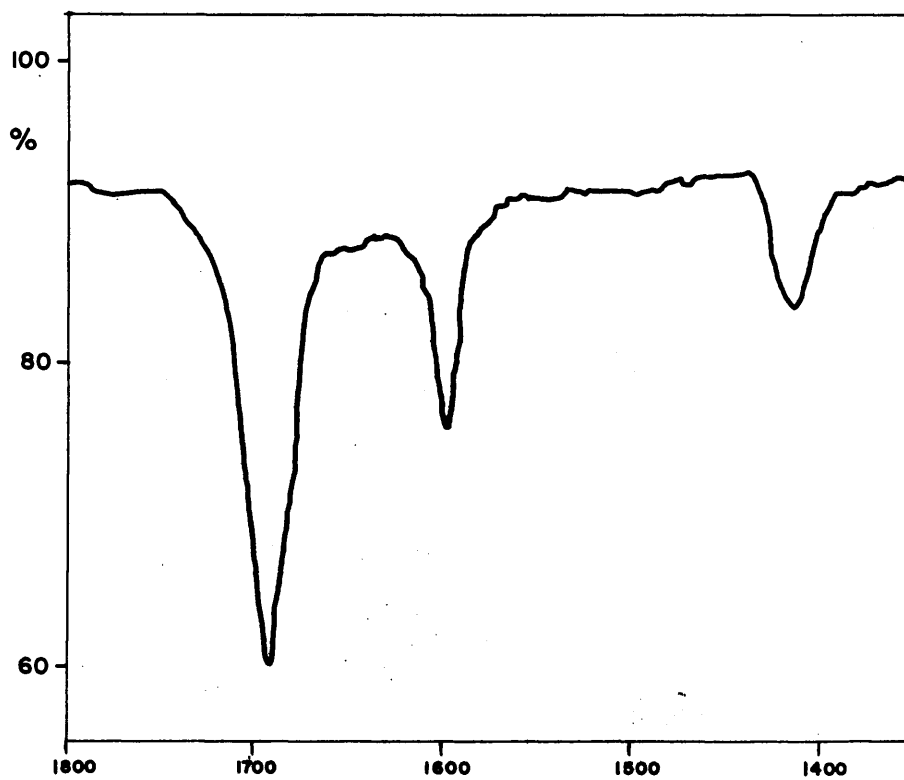


FIG.29.- ZONA DE LAS BANDAS I Y II. UREA DISUELTA EN SIM -C₂ H₂ CL₄.

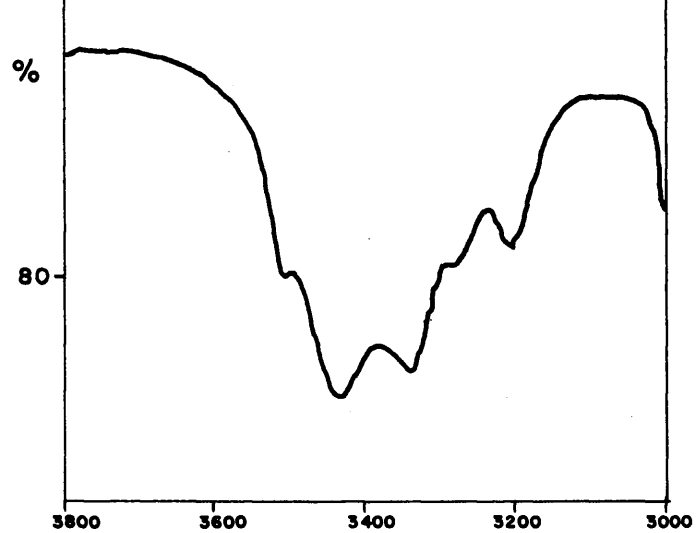


FIG.30.- ZONA DE TENSION N-H. UREA DISUELTA EN Cl_4 C/ $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$

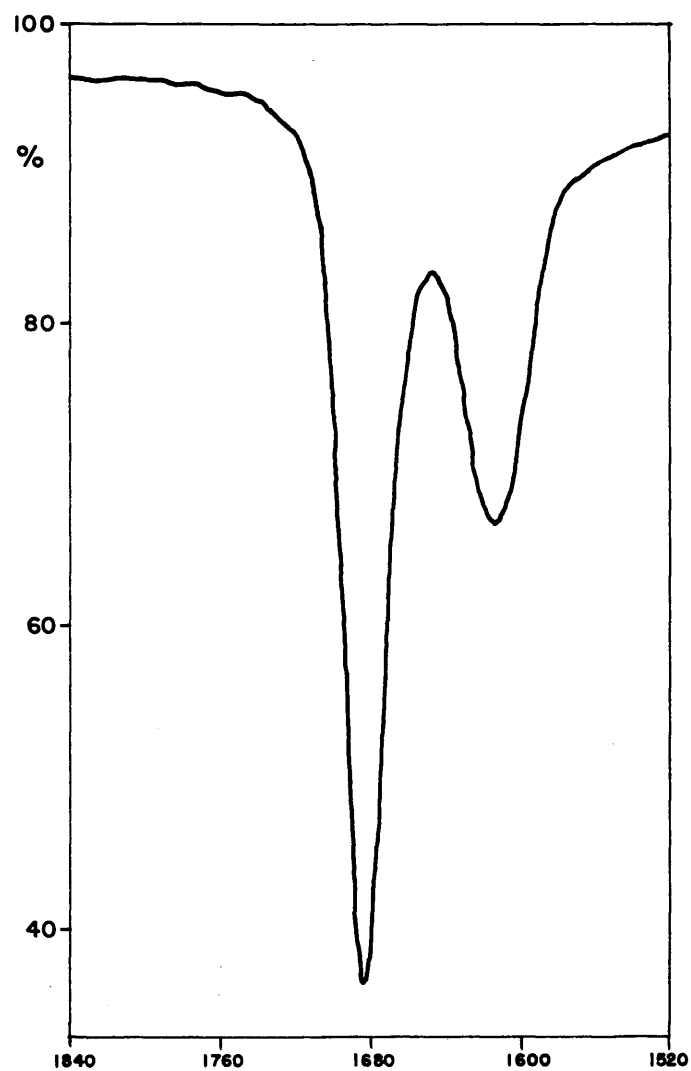


FIG.31.- ZONA DE LAS BANDAS I Y II. UREA DISUELTA EN Cl_4 C/ $\text{SO}(\text{CH}_3)_2$

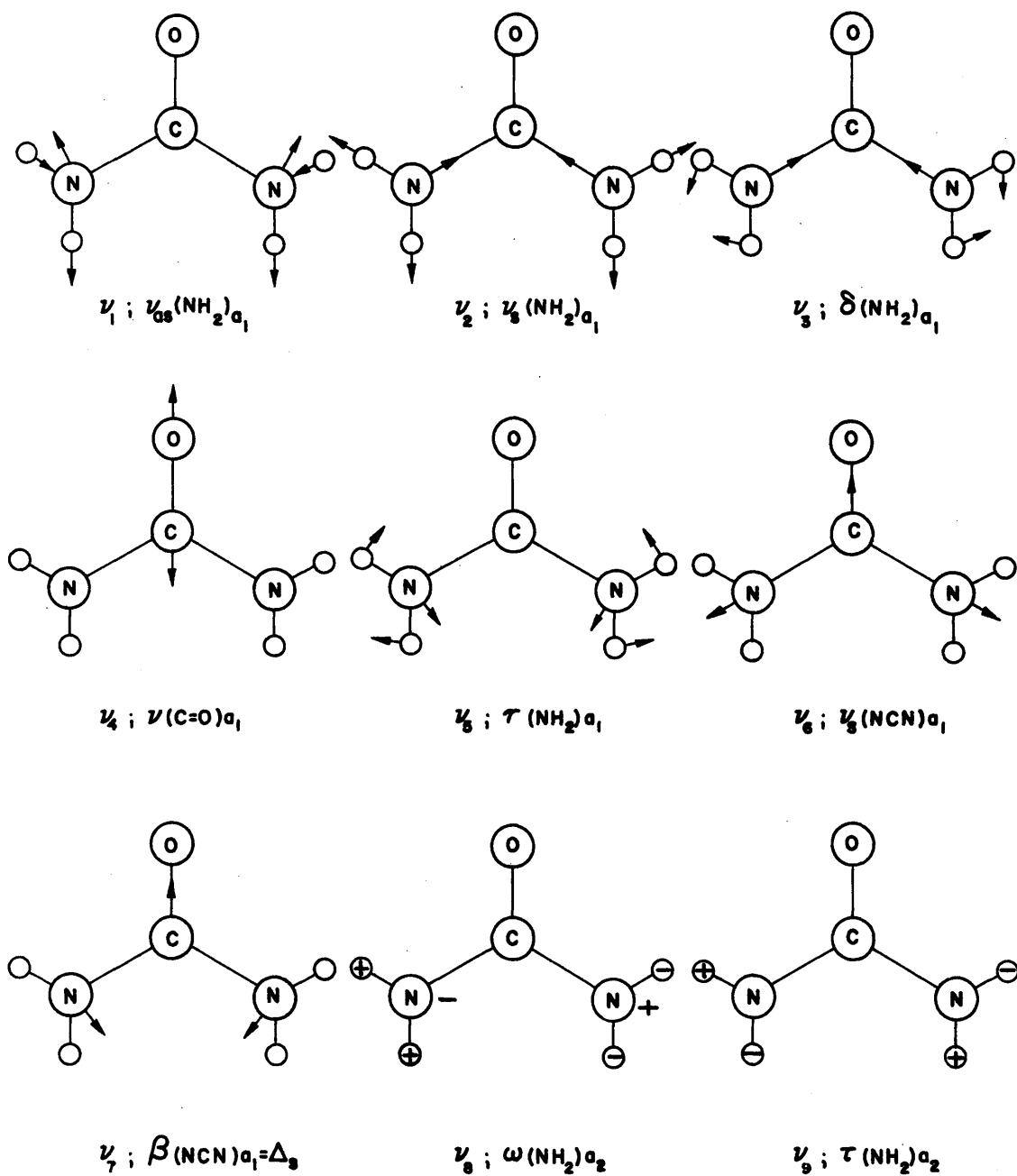


FIG.32.- VIBRACIONES NORMALES DE UREA.

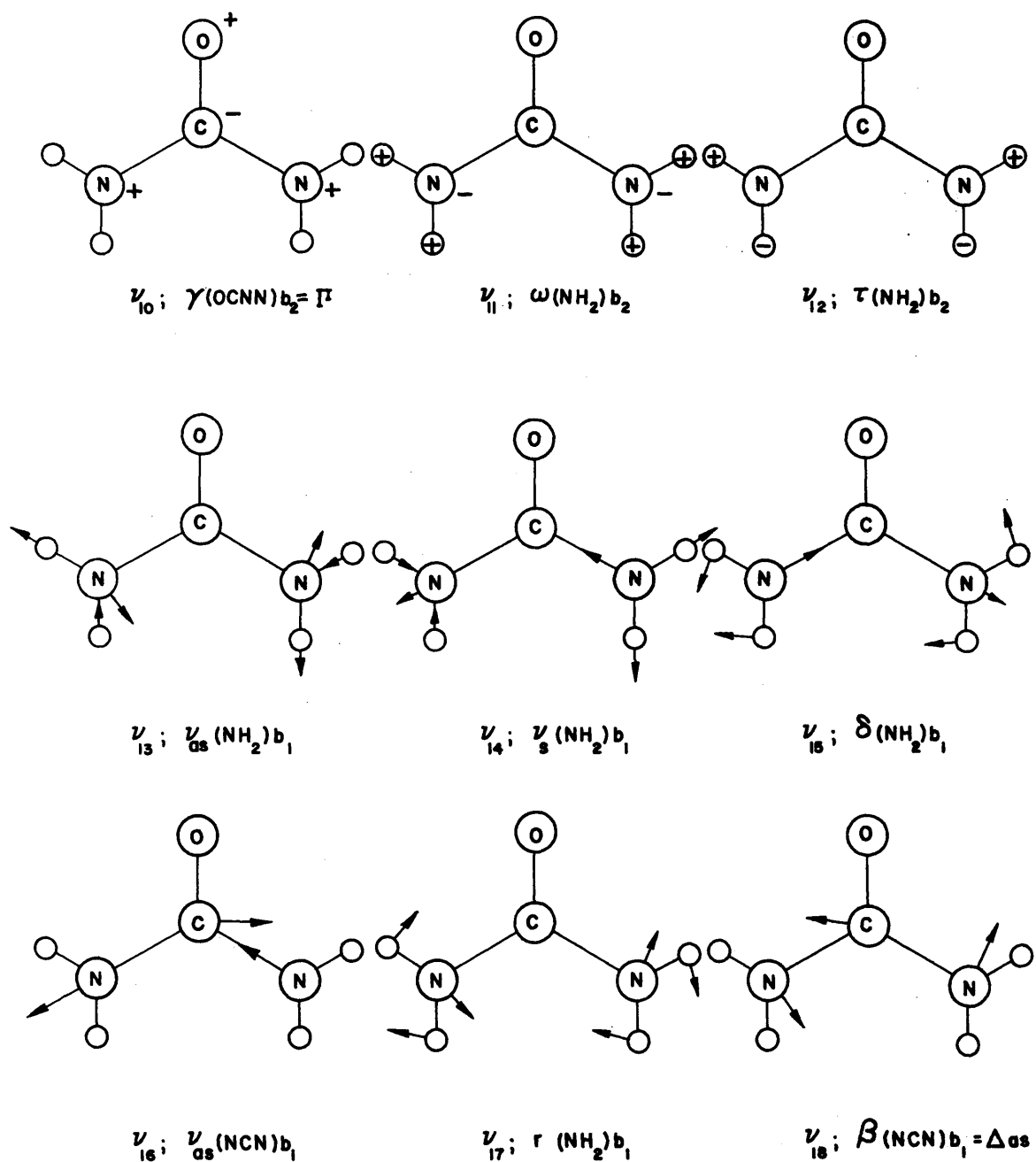


FIG.32.bis.- VIBRACIONES NORMALES DE UREA.

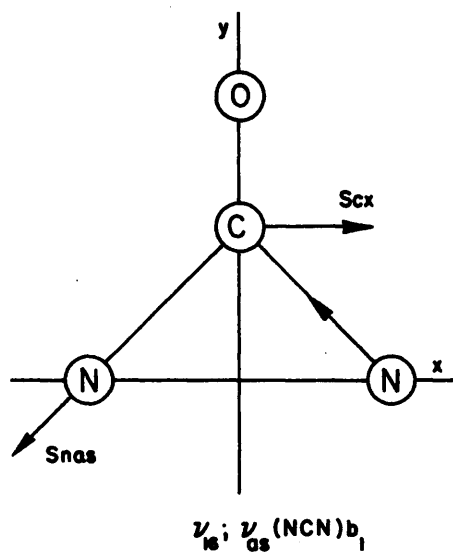
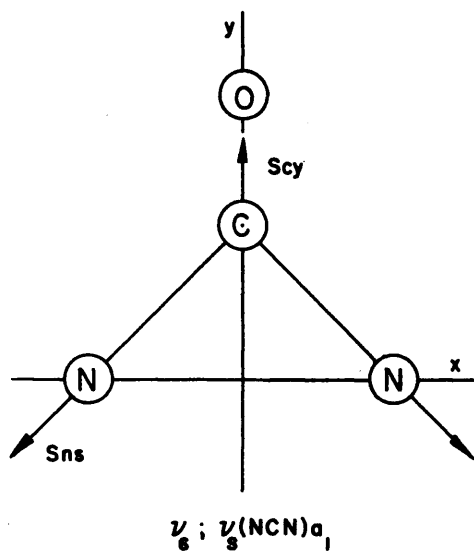


FIG.33.- VIBRACIONES DE TENSION NCN DE UREA Y TIOUREA.

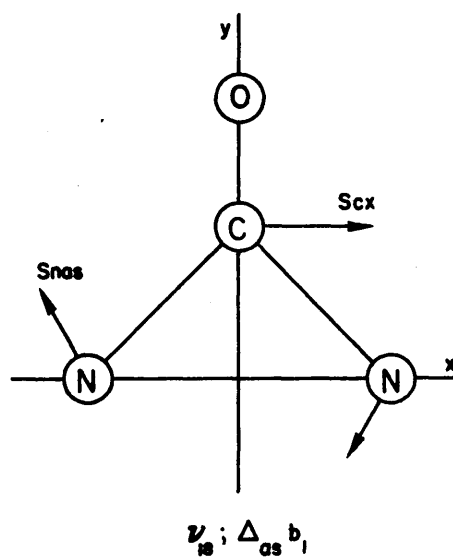
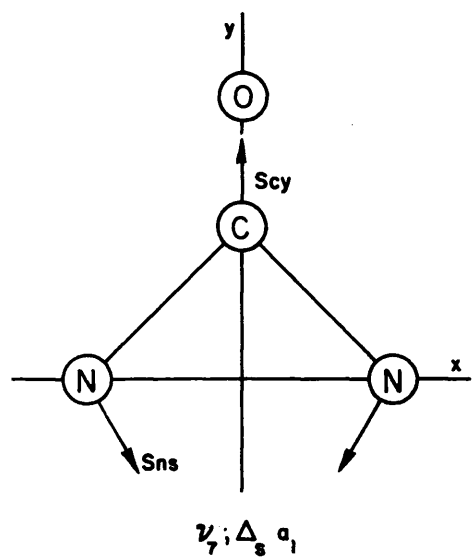


FIG.34.- VIBRACIONES DE DEFORMACION DE ESQUELETO DE UREA Y TIOUREA.

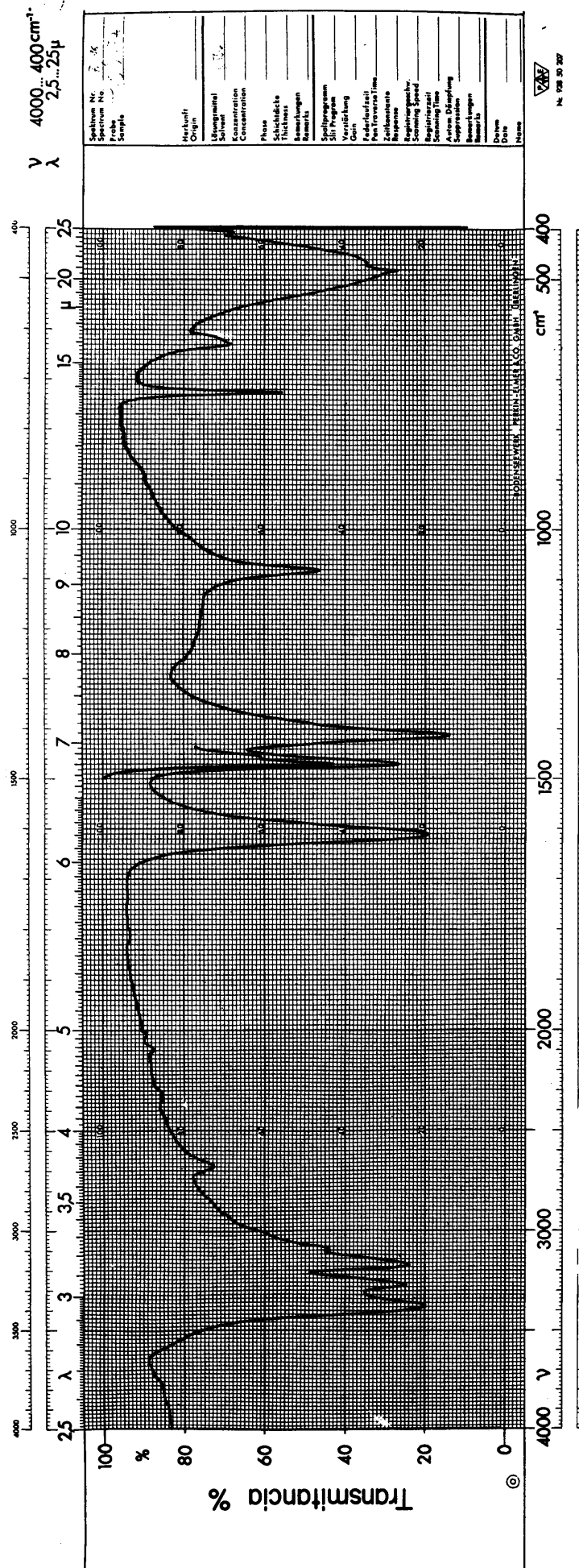


FIG.35.- ESPECTRO INFRARROJO DE TIOUREA EN PASTILLA DE BrK.

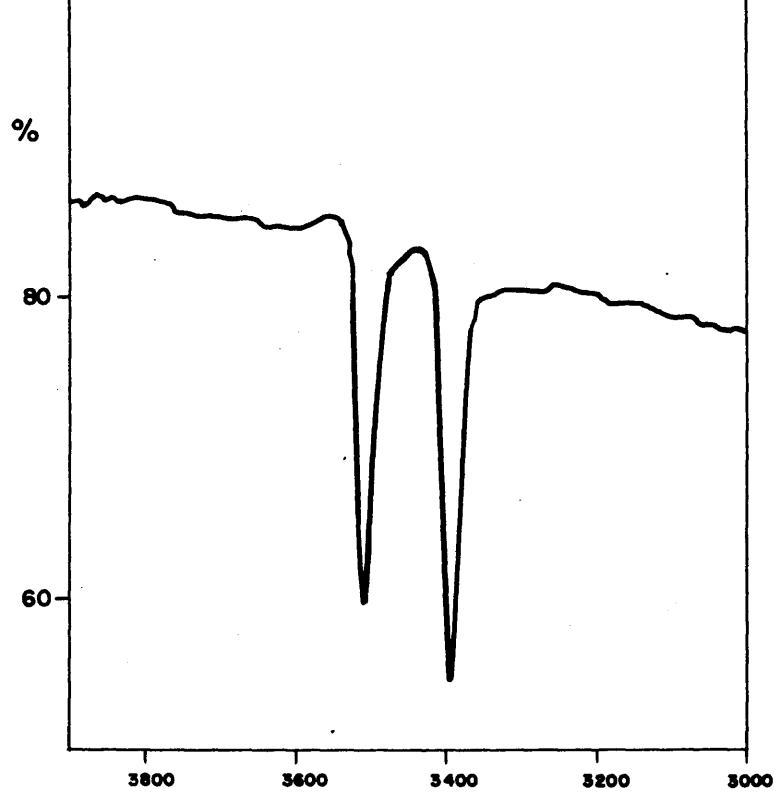


FIG.36.- ZONA DE TENSION N-H. TIOUREA DISUELTA EN SIM $C_2H_2Cl_4$.

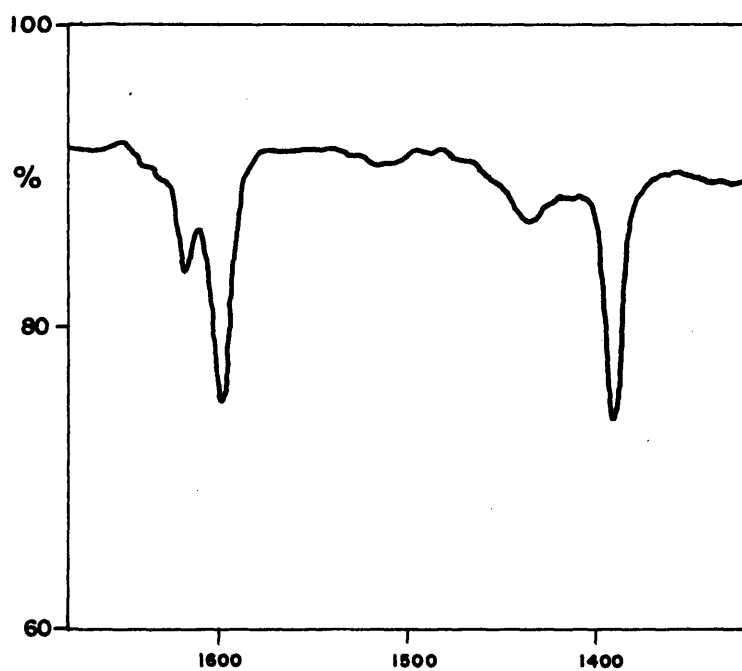


FIG.37.- ZONA DE 1600 cm^{-1} . TIOUREA DISUELTA EN SIM $-C_2H_2Cl_4$.

A D E N D U M

Con posterioridad a la edición de esta tesis, ha sido perfilado el siguiente razonamiento, para justificar teóricamente la suposición hecha en la página 10, de que la intensidad de una determinada banda de absorción es la misma en la molécula normal que en la isotópica, si la concentración es la misma, hecho utilizado para comprobar la igualdad de concentración en las muestras normales e isotópicas en disolución.

Tal hipótesis es correcta a primera vista, puesto que la intensidad de una vibración determinada, en el espectro de absorción, viene dada por la expresión:

$$I_j = \left(\frac{dp_x}{dQ_j} \right)_0^2 + \left(\frac{dp_y}{dQ_j} \right)_0^2 + \left(\frac{dp_z}{dQ_j} \right)_0^2$$

siendo Q_j la coordenada normal correspondiente a dicha vibración, y p_x , p_y , p_z las componentes del momento dipolar. Ahora bien, de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer (ref. 31, pág. 364), tales derivadas no dependen de la masa de los átomos, sino de la carga de los mismos, por lo que en el caso de las sustituciones de isótopos pesados en los que las coordenadas Q_j varían muy poco de la molécula normal a la isotópica, es de esperar que las derivadas del momento dipolar respecto de las mismas sean prácticamente iguales en ellas.

No obstante, hemos planteado el problema desde un punto de vista más preciso según esbozamos a continuación:

Partiendo de la regla isotópica de las intensidades

$$\sum_j \frac{I_j}{\lambda_j} = \text{Cte}$$

y tomando como referencia la molécula "normal" desarrollamos tal expresión para la isotópica en la forma siguiente:

$$\sum_j \frac{I_{oj} + dI_j}{\lambda_{oj} + d\lambda_j} = \sum_j (I_{oj} + dI_j) (1/\lambda_{oj} - d\lambda_j/\lambda_{oj}^2) =$$

$$\sum_j \frac{I_{oj}}{\lambda_{oj}} - \sum_j \frac{I_{oj} d\lambda_j}{\lambda_{oj}^2} + \sum_j \frac{dI_j}{\lambda_{oj}} = \text{Cte}$$

eliminando el valor del invariante y reagrupando la expresión, nos queda en la forma:

$$\sum_j \frac{1}{\lambda_{oj}} (dI_j - \frac{I_{oj} d\lambda_j}{\lambda_{oj}}) = 0$$

En esta expresión, las diferenciales $d\lambda_j$ no son independientes, ya que entre ellas existe la ligadura de la regla del producto, por lo que es necesario eliminar una redundancia, lo cual puede hacerse sustituyendo el valor de λ_{oj} del obtenido a partir del valor del producto isotópico, expresado en la forma:

$$\pi = \pi'_j \cdot \left(\frac{\lambda_{oj}}{\lambda_j} \right) = \pi'_j \cdot \left(\frac{\lambda_{oj}}{\lambda_{oj} + d\lambda_j} \right)$$

siendo π'_j el valor del resto de la expresión del producto isotópico sin incluir el término correspondiente a la vibración considerada. Usando como hemos hecho anteriormente la aproximación:

$$\frac{1}{\lambda_{oj} + d\lambda_j} = \frac{1}{\lambda_{oj}} - \frac{d\lambda_j}{\lambda_{oj}^2}$$

nos queda la anterior expresión en la forma más reducida:

$$\sum_j \frac{1}{\lambda_{oj}} \left(dI_j - \frac{\pi'_j \cdot I_{oj} d\lambda_j}{\pi \cdot \lambda_{oj}} \right) = 0$$

pero ahora los términos entre paréntesis son independientes y se han de anular uno a uno para que se cumpla la igualdad. Queda por lo tanto:

$$\frac{dI_j}{I_{oj}} = \frac{\pi'_j}{\pi} \cdot \frac{d\lambda_j}{\lambda_{oj}}$$

El tratamiento de perturbaciones de primer orden (ref. 30, pág. 188), para los cambios pequeños de masa establece que:

$$\frac{d\lambda_j}{\lambda_{oj}} = (L_o^{-1} dG L_o'^{-1})_{jj}$$

por lo que

$$\frac{dI_j}{I_{oj}} = \frac{\pi'_j}{\pi} (L_o^{-1} B dM^{-1} B' L_o'^{-1})_{jj}$$

y si, como sucede en muchos casos, sólo se ha sustituido un átomo por otro de sus isótopos se reduce a:

$$\frac{dI_j}{I_{oj}} = \frac{\pi'_j}{\pi} \cdot \frac{1}{m^2} \cdot (L_o^{-1} B B' L_o'^{-1})_{jj} \cdot dm$$

Cuando se sustituye un átomo de nitrógeno-14 por nitrógeno-15 el valor $1/m^2$ es aproximadamente 0,005. El cociente π'_j / π es menor que la unidad aunque muy próximo a 1, ya que los desplazamientos isotópicos son muy pequeños. El valor del término entre paréntesis es de esperar que sea del orden de las unidades, ya que los elementos de las matrices que lo componen, son menores que la unidad generalmente y los signos positivos y negativos se alternan en ellos muy frecuentemente. Con todo esto, la variación relativa de la intensidad de las

bandas de absorción puede llegar a ser de muy pocas unidades por ciento, que es precisamente el límite de error de un espectrofotómetro, por lo que la supo-
sición de considerar las intensidades de las bandas de absorción de la molé-
cula normal e isotópica iguales es correcta en la sustitución ^{14}N - ^{15}N .